BHS II J 174

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke Aktiengesellschaft
Bibliothek: Y
Gruppe II
E. Nr. 174

ANORGANISCHE CHEMIE

VON

Dr. **IRA REMSEN,**
Professor der Chemie an der Johns Hopkins Universität in Baltimore.

Autorisierte deutsche Ausgabe.

BIBLIOTHEK DER K. B. GENERAL BERGW. U. SALINEN ADMINISTR.

TÜBINGEN, 1890.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

Bayerische Staatsbibliothek München

DRUCK VON HEINRICH LAUPP jr. IN TÜBINGEN.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

VORWORT.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden Buches bin ich sehr durch die freundliche Aufnahme ermutigt worden, welche meine früher erschienenen Lehrbücher im In- und Ausland gefunden haben. Der vorliegende Band schliesst sich an die Reihe der früher erschienenen Werke als vorgeschrittenstes Glied an, hat aber mit den früheren Gliedern der Reihe ausser der allgemeinen Methode, nach welcher der Gegenstand behandelt ist, wenig gemein. Es sind gelegentlich Abschnitte aus dem kleineren Lehrbuche aufgenommen worden, doch sind beide Bücher wesentlich von einander verschieden.

Für die Einleitung der Elemente ist das periodische System als Grundlage gewählt und streng befolgt worden. Um eine möglichst logische Behandlung des Gegenstandes zu sichern, sind im eigentlichen Text weder ausführliche Beschreibungen von Apparaten, noch auch Anweisungen zur Darstellung von Substanzen gegeben worden. So kann die Aufmerksamkeit besser den in Betracht kommenden Prinzipien zugewendet und ein besseres Verständnis derselben erreicht werden, als wenn die Aufmerksamkeit durch die Lektüre derartiger Einzelheiten abgelenkt wird. Andererseits ist eine ausführliche Beschreibung von Apparaten und Prozessen im Anhang gegeben. Dieselbe wird sowohl für den Lehrer im Hörsaal, als auch für den Studierenden im Laboratorium von Nutzen sein.

Das Buch unterscheidet sich von anderen vielleicht am meisten durch die Ausführlichkeit, mit welcher in demselben allgemeine Beziehungen erörtert werden. Es wird fortwährend auf die Analogien zwischen Eigenschaften von Substanzen und zwischen chemischen Reaktionen aufmerksam gemacht, um den Studierenden daran zu gewöhnen, die Substanzen und die Reaktionen nicht als Dinge, die von einander unabhängig sind, sondern als die vielfach mit einander verbundenen Glieder eines Systems zu betrachten. Alle denkenden Chemiker haben ohne Zweifel zuweilen eine unbestimmte Vorstellung von einer zukünftigen vollkommenen chemischen Wissenschaft, in welcher der Zusammenhang der Teile deutlich erkannt wird und in welcher manches, was jetzt bedeutungslos erscheint, sich als bedeutungsvoll erweisen wird. Der Gegenstand kann jedoch bis jetzt noch nicht so behandelt werden, als ob diese Vollkommenheit erreicht wäre. Im Laufe der letzten Jahre sind in der Klassifikation der Thatsachen bedeutende Fortschritte gemacht worden, und es ist für den Studierenden von grosser Wichtigkeit, dass ihm die allgemeinen Beziehungen so klar als möglich auseinandergesetzt werden.

Die Klassifikation der Thatsachen ist natürlich noch nicht abgeschlossen. Jeder chemische Prozess ist von Erscheinungen begleitet, die viel eingehender studiert zu werden verdienen, als gewöhnlich geschieht. Die Mehrzahl der Chemiker begnügt sich damit, zu wissen, welche chemischen Veränderungen stattfinden, wenn man zwei oder mehr Substanzen auf einander einwirken lässt. Die begleitenden Erscheinungen dagegen hat man wenig beachtet. Und doch können wir eine klare Vorstellung von der Natur des chemischen Prozesses nur durch ein möglichst umfassendes Studium aller bei diesem Prozess zu beobachtenden Erscheinungen gewinnen. In den letzten Jahren hat man den Erscheinungen, von denen die chemischen Umwandlungen begleitet werden, eine grössere Aufmerksamkeit geschenkt und von der Natur des chemischen Prozesses eine klarere Vorstellung be-

kommen. So ist zur Chemie ein neues Gebiet des Studiums hinzugekommen, welches zur gesamten chemischen Wissenschaft in einer ähnlichen Beziehung steht wie die Physiologie zur Biologie, während das Studium der chemischen Substanzen und deren Umwandlungen, wie es gewöhnlich betrieben wird, gewissermassen der Morphologie entspricht. Keiner dieser Teile bildet für sich allein die Chemie. Es wird nie möglich sein, Chemie zu studieren, ohne mit chemischen Substanzen zu arbeiten, aber je mehr sich das Gebiet der Wissenschaft erweitert, desto mehr Aufmerksamkeit wird ohne Zweifel dem chemischen Prozess zugewendet werden. Der Diskussion der durch die letztere Art des Studiums erreichten Resultate ist in diesem Buche ein beträchtlicher Raum gewidmet worden. Ohne Zweifel wird mancher der Ansicht sein, dass dies in noch ausgedehnterem Masse hätte geschehen können. Es würde mich allerdings freuen, wenn das Buch Interesse für die neuen Probleme erregen und zu eingehenderem Studium derselben anregen sollte. Es schien mir jedoch mit Rücksicht auf die Zwecke, für welche das Buch geschrieben ist, nicht ratsam, diese Probleme ausführlicher zu erörtern.

Eine gebührende Berücksichtigung hat die Frage nach der Konstitution der chemischen Verbindungen gefunden. Bei dem Gebrauch der Konstitutionsformeln ist jedoch stets auf die Thatsachen hingewiesen, welche diese Formeln ausdrücken sollen, um einem oberflächlichen Gebrauche derselben vorzubeugen. In dieser Hinsicht weise ich namentlich auf die Art und Weise hin, in welcher die Konstitution der sogenannten Doppelsalze der Halogene behandelt worden ist. Für diejenigen, welche sich mit der Begründung dieser Formeln nicht genügend bekannt gemacht haben, erscheinen sie vielleicht zu spekulativ. Ich würde es bedauern, wenn ich mich in dieser Richtung im Irrtum befände. Die dargelegte Ansicht erschien mir vor einiger Zeit gerechtfertigt, und dieselbe wird auch von anderen, deren Urteil ich hochachte, wenigstens hinsichtlich einiger der fraglichen Verbindungen geteilt. Da diese Verbindungen in einer unzulänglichen

Weise behandelt worden sind und gewöhnlich als unerklärbar betrachtet werden, so werde ich den Beweis für meine gegenwärtige Ansicht demnächst an geeigneter Stelle veröffentlichen. Es wird sich zeigen, dass diese Ansicht ebenso gut begründet ist, wie unsere Ansichten über die Konstitution der chemischen Verbindungen überhaupt.

Baltimore, im März 1889.

Ira Remsen.

INHALT.

ERSTES KAPITEL.

Chemische und physikalische Veränderung. Die ältesten chemischen Kenntnisse. Gesetz der Unzerstörbarkeit der Materie. Gesetz der bestimmten Proportionen. Gesetz der multiplen Proportionen. Elemente.

Seite

Materie und Energie. Chemische und physikalische Umwandlung. Physik und Chemie. Die ältesten chemischen Kenntnisse. Alchemie. Chemie als Wissenschaft. Lavoisier. Gesetz der Unzerstörbarkeit der Materie. Erhaltung der Energie. Frühere Ansichten über die Zusammensetzung der Materie. Elemente. Chemischer Vorgang. Chemische Affinität. Chemische Verbindungen und mechanische Gemenge. Qualitatives und quantitatives Studium der chemischen Vorgänge. Gesetz der bestimmten Proportionen. Gesetz der multiplen Proportionen. Verbindungsgewichte der Elemente. Die Elemente, ihre Symbole und Atomgewichte. Symbole der Verbindungen. Chemische Gleichungen. Methode des chemischen Studiums. Sekundäre Erscheinungen bei chemischen Prozessen 1

ZWEITES KAPITEL.

Sauerstoff.

Geschichtliches. Vorkommen. Darstellung. Physikalische Eigenschaften. Chemische Eigenschaften. Verbrennung in der Luft und Verbrennung im Sauerstoff. Phlogistontheorie. Lavoisiers Erklärung der Verbrennung. Entzündungstemperatur. Langsame Oxydation. Verbrennungswärme. Zersetzungswärme. Chemische Energie und chemische Arbeit. Oxyde 36

DRITTES KAPITEL.

Wasserstoff.

Seite

Geschichtliches. Vorkommen. Darstellung. Physikalische Eigenschaften. Chemische Eigenschaften. Vergleichung von Sauerstoff und Wasserstoff 51

VIERTES KAPITEL.

Die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Verbrennen des Wasserstoffs. Methode von Dumas. Eudiometrische Methode. Berechnung der Resultate der Explosion eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff. Bestimmung des Volums des Wasserdampfes, der durch Vereinigung bestimmter Mengen Wasserstoff und Sauerstoff entsteht. Die bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff entwickelte Wärme. Anwendung der durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff entwickelten Wärme. Hydroxygenlicht. Geschwindigkeit, mit der sich Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen. Rückblick 62

FÜNFTES KAPITEL.

Wasser.

Geschichtliches. Vorkommen. Bildung von Wasser und Ermittelung seiner Zusammensetzung. Eigenschaften des Wassers. Chemische Eigenschaften des Wassers. Wasser als Lösungsmittel. Lösung befördert die chemische Wirkung. Natürliches Wasser. Gutes und schlechtes Trinkwasser. Reinigung des Wassers 72

SECHSTES KAPITEL.

Konstitution der Materie. Atomtheorie. Atome und Moleküle. Konstitution. Valenz.

Aeltere Ansichten. Die Atomtheorie Daltons. Nutzen einer Theorie. Atomgewichte und Verbindungsgewichte. Moleküle. Avogadro'sches Gesetz. Unterschied zwischen Molekülen und Atomen. Molekulargewichte. Ableitung der Atomgewichte aus den Molekulargewichten. Genaue Bestimmung der Atomgewichte vermittelst der Analyse. Molekularformeln. Konstitution. Valenz. Ersatzvermögen der Elemente 86

SIEBENTES KAPITEL.

Ozon. Allotropie. Entstehungszustand. Wasserstoffdioxyd.

Seite

Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Beziehung zwischen Sauerstoff und Ozon. Ozon in der Luft. Allotropie. Veränderliche Anzahl von Atomen in den Molekülen eines und desselben Elementes. Entstehungszustand. Wasserstoffdioxyd oder Wasserstoffsuperoxyd. Eigenschaften. Vorkommen in der Luft. Charakteristische Reaktionen. Thermochemische Betrachtungen 107

ACHTES KAPITEL.

Chlor. Chlorwasserstoff.

Geschichtliches. Vorkommen des Chlors. Darstellung. Weldon's Verfahren. Eigenschaften. Verschiedene Wirkungsarten. Chlorhydrat und flüssiges Chlor. Anwendung des Chlors. Chlorwasserstoff. Geschichtliches. Einwirkung von Wasserstoff auf Chlor. Darstellung. Eigenschaften. Chemische Wirkung der Chlorwasserstoffsäure 120

NEUNTES KAPITEL.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Allgemeines. Hauptreaktionen für die Darstellung der Verbindungen von Chlor mit Wasserstoff und Sauerstoff. Chlorsäure. Eigenschaften. Unterchlorige Säure. Chlorige Säure. Ueberchlorsäure oder Perchlorsäure. Allgemeines. Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff. Konstitution der Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff. Vergleichung von Chlor und Sauerstoff 140

ZEHNTES KAPITEL.

Säuren. Basen. Neutralisation. Salze.

Allgemeines. Der Vorgang der Neutralisation. Allgemeine Sätze. Definitionen. Vergleichung der Reaktion zwischen Säuren und Hydroxyden mit derjenigen zwischen Säuren und Chloriden. Andere ähnliche Reaktionen. Unterscheidung von Säuren und Basen. Metalle oder basenbildende Elemente. Konstitution von Säuren und Basen. Konstitution der Salze.

Seite

Basicität der Säuren. Acidität der Basen. Salze. Die Säuren und der Sauerstoff. Nomenklatur der Säuren. Nomenklatur der Basen. Nomenklatur der Salze 155

ELFTES KAPITEL.

Natürliche Einteilung der Elemente. Das periodische Gesetz.

Geschichtliches. Anordnung der Elemente. Zusammenhang zwischen der Stellung der Elemente im natürlichen System und den chemischen Eigenschaften derselben. Plan, der befolgt werden soll 179

ZWÖLFTES KAPITEL.

Die Elemente der Familie VII, Gruppe B: Fluor, Chlor, Brom, Jod.

Allgemeines. Brom. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Chemisches Verhalten des Broms. Anwendung des Broms. Bromwasserstoff. Eigenschaften. Verbindungen des Broms mit Wasserstoff und Sauerstoff. Verbindungen von Brom und Chlor. Jod. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Jodwasserstoff. Jodsäure. Jodpentoxyd oder Jodsäureanhydrid. Säureanhydride oder saure Oxyde. Ueberjodsäure. Perjodate. Konstitution der Ueberjodsäure. Konstitution der Jodsäure und der Sauerstoffsäuren des Broms. Verbindungen des Jods mit Chlor. Verbindung von Jod und Brom. Fluor. Vorkommen. Eigenschaften. Fluorwasserstoff. Konstitution des Fluorwasserstoffs und der Fluoride. Verbindung von Fluor mit Jod. Tabellarische Uebersicht über die Verbindungen der Glieder der Chlorgruppe mit Wasserstoff, mit Wasserstoff und Sauerstoff und untereinander. Relative Verwandtschaften der Elemente der Chlorgruppe. Familie VII, Gruppe A. Mangan 193

DREIZEHNTES KAPITEL.

Die Elemente der Familie V, Gruppe B: Schwefel. Selen. Tellur.

Einleitung. Schwefel. Vorkommen. Gewinnung des Schwefels. Eigenschaften. Anwendung des Schwefels. Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff. Schwefelwasserstoff. Eigenschaften. Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Salzlösungen. An-

Seite

wendung desselben in der chemischen Analyse. Hydrosulfide. Wasserstoffpersulfid. Verbindungen des Schwefels mit den Gliedern der Chlorgruppe. Selen. Vorkommen. Eigenschaften. Selenwasserstoff. Tellur. Vorkommen. Eigenschaften. Tellurwasserstoff 221

VIERZEHNTES KAPITEL.

Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Einleitung. Schwefelsäure. Tetrahydroxylschwefelsäure. Normale Schwefelsäure. Dischwefelsäure. Schweflige Säure. Unterschweflige Säure. Thioschwefelsäure. Andere Säuren des Schwefels. Konstitution der Säuren des Schwefels. Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff. Schwefeldioxyd. Schwefeltrioxyd. Säurechloride des Schwefels. Thionylchlorid. Sulfurylchlorid. Chlorsulfonsäure. Verbindungen des Selens und Tellurs mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff. Selenige Säure. Selensäure. Selendioxyd. Säurechloride des Selens. Tellurige Säure. Tellursäure. Oxyde des Tellurs. Familie VI, Gruppe A 245

FÜNFZEHNTES KAPITEL.

Stickstoff. Luft.

Stickstoff. Allgemeines. Vorkommen des Stickstoffs. Darstellung. Eigenschaften. Die Luft. Analyse der Luft . . . 292

SECHZEHNTES KAPITEL.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff, mit Wasserstoff und Sauerstoff, mit Sauerstoff u. s. w.

Allgemeine Bedingungen, unter denen die einfacheren Verbindungen des Stickstoffs entstehen. Beziehungen zwischen den wichtigsten Verbindungen des Stickstoffs. Ammoniak. Zusammensetzung des Ammoniaks. Ammoniumamalgam. Metallderivate der Ammoniumverbindungen und des Ammoniaks. Struktur der Ammoniumverbindungen. Hydrazin. Hydroxylamin. Salpetersäure. Rote rauchende Salpetersäure. Salpetrige Säure. Untersalpetrige Säure. Stickstoffoxydul. Stickstoffoxyd. Stickstofftrioxyd. Stickstoffperoxyd. Stickstoffpent-

Seite

oxyd. Struktur der Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff. Verbindungen des Stickstoffs mit den Elementen der Chlorgruppe. Verbindungen des Stickstoffs mit den Elementen der Schwefelgruppe 307

SIEBZEHNTES KAPITEL.

Elemente der Familie V, Gruppe B: Phosphor. Arsen. Antimon. Wismut. Die Elemente und ihre Verbindungen mit Wasserstoff.

Allgemeines. Phosphor. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Anwendung des Phosphors. Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff. Phosphin, gasförmiger Phosphorwasserstoff. Arsen. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Arsin, Arsenwasserstoff. Antimon. Vorkommen. Eigenschaften. Anwendung des Antimons. Stibin. Unterscheidung von Arsen und Antimon. Wismut. Vorkommen u. s. w. Verbindungen der Glieder der Phosphorgruppe mit den Gliedern der Chlorgruppe. Phosphortrichlorid. Phosphorpentachlorid. Arsentrichlorid. Verbindungen des Antimons mit Chlor. Wismut und Chlor. Doppelsalze 344

ACHTZEHNTES KAPITEL.

Verbindungen der Glieder der Phosphorgruppe mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Einleitung. Phosphorsäure. Orthophosphorsäure. Eigenschaften. Pyrophosphorsäure. Metaphosphorsäure. Phosphorige Säure. Unterphosphorsäure. Unterphosphorige Säure. Phosphorpentoxyd. Phosphortrioxyd. Konstitution der Säuren des Phosphors. Phosphoroxychlorid. Arsensäure. Arsenige Säure. Arsentrioxyd. Arsenpentoxyd. Arsensulfide. Antimonsäure. Antimontrioxyd. Salze des Antimons. Antimontetroxyd. Antimonpentoxyd. Antimonsulfide. Konstitution der Säuren des Arsens und des Antimons. Oxychloride des Antimons. Oxyde des Wismuts. Salze des Wismuts. Wismutsulfid. Wismutoxychlorid. Familie V, Gruppe A: Vanadin. Vanadinsäure. Tantal. Niob. Didym. Bor. Allgemeines. Vorkommen. Bortrichlorid. Bortrifluorid. Borsäure. Salze des Bors. Bornitrid 374

NEUNZEHNTES KAPITEL.

Kohlenstoff und die einfacheren Verbindungen desselben mit Wasserstoff und mit Chlor.

Seite

Einleitung. Vorkommen des Kohlenstoffs. Diamant. Graphit. Amorpher Kohlenstoff. Steinkohle. Diamant, Graphit und Kohle sind verschiedene Formen des Elements Kohlenstoff. Chemisches Verhalten des Kohlenstoffs. Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe. Bedingungen, unter denen sie entstehen. Anzahl der Kohlenwasserstoffe. Homologie. Homologe Reihen. Ursache der Homologie bei den Kohlenwasserstoffen. Andere Reihen von Kohlenwasserstoffen. Sumpfgas, Methan, Grubengas. Aethylen, ölbildendes Gas. Acetylen. Einfachere Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Gliedern der Chlorgruppe 357

ZWANZIGSTES KAPITEL.

Einfachere Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Allgemeines. Beziehungen zwischen den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff. Kohlendioxyd. Darstellung. Eigenschaften. Beziehungen des Kohlendioxyds zur chemischen Energie. Atmung. Bedeutung des Kohlendioxyds für das Leben der Pflanzen und Tiere. Aufgespeicherte Energie in Pflanzen. Kohlensäure und Karbonate. Kohlenoxyd. Ameisensäure. Karbonylchlorid, Phosgen 438

EINUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Beleuchtung. Flamme. Lötrohr. Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff und Schwefel.

Einleitung. Leuchtgas. Flammen. Entzündungstemperatur der Gase. Sicherheitslampe. Struktur der Flamme. Ursachen des Leuchtens der Flammen. Bunsen'scher Brenner. Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff und mit Schwefel. Cyan. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure. Cyansäure. Schwefelkohlenstoff. Sulfokarbonsäure. Oxysulfide. Sulfocyansäure. Konstitution des Cyans und seiner einfacheren Verbindungen 458

ZWEIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie IV, Gruppe A: Silicium. Titan. Zirkonium. Cer. Thorium.

Seite

Allgemeines. Silicium. Vorkommen. Darstellung. Siliciumwasserstoff. Titan. Zirkonium. Thorium. Cer. Verbindungen der Elemente der Siliciumgruppe mit den Elementen der Chlorgruppe. Siliciumtetrachlorid. Siliciumhexachlorid. Siliciumtetrafluorid. Konstitution der Kieselfluorwasserstoffsäure. Titantetrachlorid. Titantetrafluorid. Zirkoniumtetrachlorid. Thoriumtetrachlorid. Thoriumtetrafluorid. Vergleichung der Chloride der Familie IV mit denjenigen der Familie V. Verbindungen der Glieder der Siliciumgruppe mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff. Siliciumdioxyd. Eigenschaften. Anwendung. Kieselsäure. Polykieselsäuren. Titandioxyd. Zirkoniumdioxyd. Thoriumdioxyd. Familie IV, Gruppe B 475

DREIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Der chemische Prozess.

Rückblick. Klassifikation der Reaktionen der Elemente und Verbindungen. Verschiedene Arten von chemischen Reaktionen. Direkte Vereinigung. Direkte Zersetzung. Metathese. Ursache der chemischen Reaktionen Die ideale chemische Reaktion. Einfluss der Masse. Reaktionen können vollständig sein, wenn eins der entstehenden Produkte unlöslich oder flüchtig ist. Thermochemisches Studium der Affinität. Wert der thermochemischen Messungen. Neutralisationswärme. Avidität der Säuren. Andere Methoden zur Bestimmung der Avidität der Säuren. Studium der chemischen Zersetzungen. Dissociation. Elektrolyse. Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme und den Atomgewichten. Ausnahmen vom Gesetz der spezifischen Wärmen. Raoult's Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte 494

VIERUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Basenbildende Elemente. Allgemeine Betrachtungen.

Einleitung. Metallische Eigenschaften. Reihenfolge, in welcher die basenbildenden Elemente behandelt werden sollen. Vor-

Seite

kommen der Metalle. Gewinnung der Metalle aus den Erzen. Die Eigenschaften der Metalle. Verbindungen der Metalle. Chloride. Darstellung von Salzen im allgemeinen. Allgemeine Eigenschaften der Chloride. Die sogenannten Doppelchloride und ähnliche Verbindungen von Fluor, Brom und Jod. Verschiedene Chloride desselben Metalls. Oxyde. Verschiedene Oxyde desselben Metalls. Hydroxyde. Zersetzung von Salzen durch Basen. Sulfide. Hydrosulfide. Sulfosalze. Nitrate. Chlorate. Sulfate. Karbonate. Phosphate. Silikate 523

FÜNFUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie I, Gruppe A: Die Alkalimetalle: Lithium. Natrium. Kalium. Rubidium. Caesium. Ammonium.

Allgemeines. Kalium. Vorkommen. Darstellung Eigenschaften. Kaliumfluorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid. Eigenschaften. Anwendungen. Kaliumhydroxyd. Kaliumoxyd. Kaliumhydrosulfid. Kaliumsulfid. Kaliumnitrat. Anwendungen. Schiesspulver. Kaliumnitrit. Kaliumchlorat. Kaliumperchlorat. Kaliumperjodat. Kaliumcyanid. Kaliumcyanat. Kaliumsulfocyanat. Kaliumsulfat. Saures Kaliumsulfat. Sulfite. Kaliumkarbonat. Phosphate. Kaliumsilikat. Rubidium. Caesium. Natrium. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Anwendungen. Natriumhydrid. Natriumchlorid. Natriumhydroxyd. Oxyde. Natriumsulfantimoniat. Natriumnitrat. Natriumsulfat. Natriumthiosulfat. Natriumkarbonat. Eigenschaften. Anwendungen. Das Leblanc'sche Verfahren der Sodabereitung. Ammoniaksodaprozess. Gewinnung von Soda aus Kryolith. Saures Natriumkarbonat. Natriumkaliumkarbonat. Phosphate. Natriummetaphosphat. Dinatriumpyroantimoniat. Natriumborat. Natriumsilikat. Lithium. Lithiumphosphat. Lithiumkarbonat. Lithiumchlorid. Ammoniumsalze. Ammoniumchlorid. Ammoniumsulfocyanat. Ammoniumsulfid. Ammoniumnitrat. Ammoniumkarbonat. Natriumammoniumphosphat. Reaktionen der Glieder der Natriumgruppe, welche für die chemische Analyse wichtig sind. Flammenreaktionen und das Spektroskop 552

SECHSUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie II, Gruppe A: Beryllium. Magnesium. Calcium. Strontium. Barium (Erbium).

Seite

Allgemeines. Calcium-Untergruppe. Calcium. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Calciumchlorid. Calciumfluorid. Calciumoxyd. Calciumhydroxyd. Chlorkalk. Calciumkarbonat. Anwendungen. Calciumsulfat. Calciumphosphate. Calciumsilikat. Glas. Mörtel. Calciumsulfid. Strontium. Vorkommen und Darstellung. Eigenschaften. Strontiumverbindungen. Barium. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Bariumchlorid. Bariumhydroxyd. Bariumoxyd. Bariumperoxyd. Bariumsulfid. Bariumnitrat. Bariumsulfat. Bariumkarbonat. Bariumphosphate. Reaktionen, welche für die Analyse wichtig sind. Magnesium-Untergruppe. Beryllium. Vorkommen und Darstellung. Eigenschaften. Verbindungen des Berylliums. Berylliumchlorid. Berylliumhydroxyd. Berylliumsulfat. Berylliumkarbonat. Schwach basischer Charakter des Berylliums. Magnesium. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Anwendungen. Verbindungen des Magnesiums. Magnesiumchlorid. Magnesiumoxyd. Magnesiumsulfat. Magnesiumkarbonat. Phosphate. Borate. Silikate. Siliciummagnesium. Reaktionen der Magnesiumsalze, die für die Analyse wichtig sind. Erbium. Allgemeines 603

SIEBENUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie III, Gruppe A: Aluminium. Scandium. Yttrium. Lanthan. Ytterbium.

Allgemeines. Aluminium. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Anwendungen. Aluminiumchlorid. Chloraluminate oder Doppelchloride von Aluminium und analoge Verbindungen. Aluminiumhydroxyd. Aluminate. Aluminiumoxyd. Aluminiumsulfat. Basische Aluminiumsulfate. Alaune. Kaliumalaun. Ammoniumalaun. Natriumalaun. Aluminiumsilikat. Kaolin. Thon. Ultramarin. Porzellan. Töpferware. Reaktionen der Aluminiumsalze, die für die Analyse wichtig sind. Andere Glieder von Familie III, Gruppe A. Scandium. Yttrium. Ytterbium. Die Bor-Aluminiumgruppe im allgemeinen 642

ACHTUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie I, Gruppe B: Kupfer. Silber. Gold.

Seite

Allgemeines. Kupfer. Allgemeines. Vorkommen des Kupfers in der Natur. Metallurgie des Kupfers. Eigenschaften. Anwendungen. Legierungen. Kupferhydrid. Cuprochlorid. Cuprichlorid. Cuprojodid. Cuprohydroxyd. Cuprooxyd. Cuprihydroxyd. Cuprioxyd. Andere Oxyde des Kupfers. Kupfersulfat. Kupfernitrat. Kupferarsenit. Kupferkarbonate. Kupfercyanide. Cuprosulfocyanat. Cuprosulfid. Cuprisulfid. Galvanoplastik. Reaktionen, die für die Analyse wichtig sind. Silber. Allgemeines. Vorkommen des Silbers. Metallurgie des Silbers. Eigenschaften. Silberlegierungen. Silbersubchlorid. Silberchlorid. Silberbromid. Silberjodid. Anwendung des Silberchlorids, Silberbromids und Silberjodids in der Photographie. Silberoxyd. Andere Oxyde des Silbers. Silbersulfide. Silbernitrat. Silbercyanid. Silbersulfocyanat. Borate des Silbers. Reaktionen, die für die Analyse wichtig sind. Gold. Allgemeines. Vorkommen. Metallurgie des Goldes. Eigenschaften. Goldlegierungen. Goldchloride. Aurichlorwasserstoff. Auricyanwasserstoff. Aurihydroxyd 668

NEUNUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie II, Gruppe B: Zink. Kadmium. Quecksilber.

Allgemeines. Zink. Allgemeines. Vorkommen. Metallurgie. Eigenschaften. Anwendungen. Legierungen. Zinkchlorid. Zinkhydroxyd. Zinkoxyd. Zinksulfid. Zinksulfat. Zinkkarbonat. Reaktionen, die für die Analyse wichtig sind. Kadmium. Allgemeines. Darstellung und Eigenschaften. Kadmiumsulfid. Kadmiumcyanid. Analytische Reaktionen. Quecksilber. Allgemeines. Vorkommen des Quecksilbers. Metallurgie des Quecksilbers. Eigenschaften. Anwendungen. Amalgame. Merkurochlorid. Merkurichlorid. Merkurojodid. Merkurijodid. Merkurooxyd. Merkurioxyd. Merkurosulfid. Merkurisulfid. Merkuricyanid. Merkuronitrat. Merkurinitrat. Verbindungen von Quecksilbersalzen mit Ammoniak. Reaktionen, die für die chemische Analyse wichtig sind 699

Elemente der Familie III, Gruppe B: Gallium. Indium. Thallium.

Seite

Allgemeines. Gallium. Verbindungen des Galliums. Indium. Verbindungen des Indiums. Thallium. Verbindungen des Thalliums 720

DREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie IV, Gruppe B: Germanium. Zinn. Blei.

Allgemeines. Germanium. Zinn. Allgemeines. Vorkommen. Metallurgie. Eigenschaften. Anwendungen. Legierungen. Stannochlorid. Stannichlorid. Stannohydroxyd. Stannihydroxyd. Metazinnsäure. Stannooxyd. Stannioxyd. Stannosulfid. Stannisulfid. Stannosalze und Stannisalze. Reaktionen, die für die chemische Analyse wichtig sind. Blei. Allgemeines. Vorkommen des Bleis. Metallurgie. Eigenschaften. Anwendungen. Bleichlorid. Bleijodid. Bleihydroxyd. Bleioxyde. Bleisuboxyd. Bleioxyd. Bleisesquioxyd. Mennige. Bleisulfid. Bleinitrat. Bleikarbonat. Bleisulfat. Reaktionen, die für die chemische Analyse wichtig sind. Lanthan. Cer. Didym 724

EINUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie VI. Gruppe A: Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran.

Allgemeines. Chrom. Allgemeines. Vorkommen des Chroms. Eigenschaften. Chromochlorid. Chromichlorid. Chromohydroxyd. Chromihydroxyd. Chromioxyd. Chromisulfat. Chromalaune. Chromsäure und Chromate. Kaliumchromat. Kaliumdichromat. Chromtrioxyd. Beziehungen zwischen den Chromaten und Dichromaten. Natriumchromat. Bariumchromat. Bleichromat. Chromoxychlorid. Reaktionen, die für die Analyse wichtig sind. Molybdän. Vorkommen und Darstellung. Eigenschaften. Chloride. Oxyde. Molybdänsäure und die Molybdate. Bleimolybdat. Phosphormolybdänsäure. Wolfram. Allgemeines. Vorkommen und Darstellung. Eigenschaften. Chloride. Oxyde. Wolframsäure und die Wolframate. Wolframkieselsäuren. Uran. Allgemeines. Vorkommen und Darstellung. Eigenschaften. Chloride. Oxyde. Uransalze. Uranylsalze. Uranate 745

ZWEIUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie VII, Gruppe A: Mangan.

Seite

Allgemeines. Vorkommen des Mangans. Darstellung und Eigenschaften. Manganochlorid. Allgemeine Bemerkungen über die Oxyde. Manganoxydul. Manganohydroxyd. Manganomanganioxyd. Manganioxyd. Mangandioxyd. Manganite. Weldon's Verfahren der Regeneration des Mangandioxyds bei der Chlorbereitung. Sulfide. Manganocyanid. Manganokarbonat. Manganosulfat. Manganisulfat. Mangansäure und die Manganate. Permangansäure und die Permanganate. Kaliumpermanganat. Reaktionen, die für die chemische Analyse wichtig sind 769

DREIUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie VIII, Untergruppe A: Eisen. Kobalt. Nickel.

Allgemeines. Eisen. Einleitung. Vorkommen des Eisens. Metallurgie. Verschiedene Arten von Eisen. Eigenschaften des Eisens. Ferrochlorid. Ferrichlorid. Cyanide. Kaliumferrocyanid. Ferrocyanwasserstoff. Ferriferrocyanid. Kaliumferricyanid. Ferricyanwasserstoff. Ferroferricyanid. Nitroprusside. Ferrohydroxyd. Ferrooxyd. Ferrihydroxyd. Ferroferrioxyd. Lösliches Ferrihydroxyd. Ferrioxyd. Ferrosulfid. Ferrisulfid. Ferrokarbonat. Ferrosulfat. Ferrisulfat. Ferrophosphat. Eisensäure. Eisendisulfid. Reaktionen, die für die Analyse wichtig sind. Kobalt. Allgemeines. Vorkommen und Darstellung. Eigenschaften. Kobaltchlorid. Kobaltohydroxyd. Kobaltooxyd. Kobaltihydroxyd. Kobaltmonosulfid. Cyanide. Smalte. Verbindungen des Ammoniaks mit Kobaltsalzen. Nickel. Allgemeines. Vorkommen und Darstellung. Eigenschaften. Legierungen. Andere Anwendungen des Nickels. Nickelchlorid. Nickelhydroxydul. Nickelhydroxyd. Cyanide. Reaktionen von Kobalt und Nickel, die für die Analyse wichtig sind 783

VIERUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie VIII, Untergruppe B: Ruthenium. Rhodium. Palladium.
Elemente der Familie VIII, Untergruppe C: Osmium. Iridium. Platin.

Seite

Allgemeines. Die Platinmetalle. Metallurgie. Ruthenium. Darstellung. Eigenschaften. Chloride. Oxyde. Osmium. Darstellung. Eigenschaften. Chloride. Oxyde. Rhodium. Iridium. Darstellung. Eigenschaften. Chloride. Oxyde. Palladium. Darstellung. Eigenschaften. Palladiumwasserstoff. Chloride. Oxyde. Platin. Darstellung. Eigenschaften. Anwendung des Platins. Legierungen des Platins. Chloride. Platinchlorwasserstoffsäure. Cyanide. Hydroxyde und Oxyde. Sulfide. Verbindungen des Platins mit Ammoniak 817

Anhang.

Anleitung zur Ausführung von Versuchen.

Einleitung . 832

Versuche zu Kapitel I. Chemische Veränderung durch Wärme bewirkt. Chemische Veränderung durch den elektrischen Strom bewirkt. Mechanische Gemenge und chemische Verbindungen. Andere Beispiele von chemischen Vorgängen 834

Versuche zu Kapitel II. Darstellung von Sauerstoff. Messen des Volums von Gasen. Bestimmung der Menge Sauerstoff, welche man durch Zersetzung einer bestimmten Gewichtsmenge Kaliumchlorat erhält. Physikalische Eigenschaften des Sauerstoffs. Chemische Eigenschaften des Sauerstoffs. Sauerstoff wird bei der Verbrennung verbraucht. Die Verbrennungsprodukte wiegen mehr als der verbrannte Körper 842

Versuche zu Kapitel III. Darstellung von Wasserstoff. Bestimmung der Menge Wasserstoff, welche durch Lösen einer bestimmten Gewichtsmenge Zink in Schwefelsäure entwickelt wird. Reinigung des Wasserstoffs durch eine Lösung von Kaliumpermanganat. Wasserstoff dringt leicht durch poröse Wände. Diffusion. Chemische Eigenschaften des Wasserstoffs. Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs. Reduktion . . 856

Seite

Versuche zu Kapitel IV. Zusammensetzung des Wassers. Eudiometrische Versuche. Knallgasgebläse 868

Versuche zu Kapitel V. Organische Substanzen enthalten Wasser. Krystallwasser. Verwitternde Salze. Zerfliessliche Salze. Reinigung des Wassers durch Destillation 871

Versuche zu Kapitel VI. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Dämpfen. Methode von Dumas. Methode von Victor Meyer 873

Versuche zu Kapitel VII. Ozon. Wasserstoffdioxyd 877

Versuche zu Kapitel VIII. Darstellung von Chlor. Chlor zersetzt im Sonnenlicht das Wasser. Chlorhydrat. Bildung von Chlorwasserstoff. Darstellung von Chlorwasserstoffsäure . . 877

Versuche zu Kapitel IX. Chlorsäure und Kaliumchlorat. Ueberchlorsäure . 883

Versuche zu Kapitel X. Neutralisation von Säuren und Basen. Bildung von Salzen. Untersuchung der entstandenen Produkte. 885

Zu Kapitel XI. . 887

Versuche zu Kapitel XII. Darstellung von Brom. Bromwasserstoff. Jod. Entdeckung des Jods durch Stärkekleister. Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumjodid. Jodsäure. Fluorwasserstoff . 888

Versuche zu Kapitel XIII. Eigenschaften des Schwefels. Schwefelwasserstoff 892

Versuche zu Kapitel XIV. Fabrikation der Schwefelsäure. Schweflige Säure und Schwefeldioxyd. Schweflige Säure ist ein Reduktionsmittel. Schwefeltrioxyd 894

Versuche zu Kapitel XV. Darstellung von Stickstoff. Analyse der Luft . 898

Versuche zu Kapitel XVI. Darstellung und Eigenschaften des Ammoniaks. Ammoniak brennt in Sauerstoff. Ammoniak bildet mit Säuren Ammoniumsalze. Zusammensetzung des Ammoniaks. Darstellung und Eigenschaften der Salpetersäure. Salpetersäure gibt leicht Sauerstoff ab und ist daher ein gutes Oxydationsmittel. Metalle lösen sich in Salpetersäure unter Bildung von Nitraten auf. Nitrate werden durch Hitze zersetzt. Nitrate sind in Wasser löslich. Salpetersäure wird durch naszierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert. Salpetrige Säure. Stickstoffoxydul. Stickstoffoxyd. Stickstofftrioxyd. Stickstoffperoxyd 903

Versuche zu Kapitel XVII. Phosphor. Phosphor entzieht anderen Substanzen Sauerstoff. Phosphorwasserstoff. Arsen.

Seite

Arsenwasserstoff. Marsh'sche Arsenprobe. Antimon. Antimonwasserstoff. Wismut. Phosphortrichlorid. Phosphorpentachlorid . 913

Versuche zu Kapitel XVIII. Phosphorsäure. Arsensäure. Reduktion von Arsentrioxyd. Arsensulfide. Antimonsulfide. Oxychloride des Antimons. Basische Wismutnitrate. Bor . . 920

Versuche zu Kapitel XIX. Kohlenstoff. Knochenkohlefilter. Holzkohle absorbiert Gase. Kohlenstoff vereinigt sich mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd. Kohlenstoff reduziert manche Metalloxyde. Kohlenwasserstoffe 922

Versuche zu Kapitel XX. Kohlendioxyd entsteht, wenn ein Karbonat mit einer Säure behandelt wird. Darstellung und Eigenschaften des Kohlendioxyds. Die ausgeatmete Luft enthält Kohlendioxyd. Bildung von Karbonaten. Darstellung und Eigenschaften des Kohlenoxyds. Kohlenoxyd ist ein gutes Reduktionsmittel 925

Versuche zu Kapitel XXI. Leuchtgas. Sauerstoff brennt in einem brennbaren Gas. Entzündungstemperatur der Gase. Das Lötrohr und seine Anwendung. Cyan 927

Versuche zu Kapitel XXII. Silicium. Siliciumtetrafluorid und Kieselfluorwasserstoffsäure. Kieselsäure 932

Versuche zu Kapitel XXIV. Chloride, Bromide und Jodide. Hydroxyde. Sulfate. Reduktion von Sulfaten zu Sulfiden. Karbonate 935

Versuche zu Kapitel XXV. Kaliumsalze. Natriumsalze . . . 939

Versuche zu Kapitel XXVI. Calciumsalze. Magnesium und Magnesiumsalze 940

Versuche zu Kapitel XXVII. Aluminiumchlorid 942

Versuche zu Kapitel XXVIII. Kupfer und Kupfersalze. Silber und Silbersalze 942

Versuche zu Kapitel XXIX. Zink und Zinksalze. Quecksilber und Quecksilbersalze 944

Versuche zu Kapitel XXX. Zinn und Zinnverbindungen. Blei und Bleiverbindungen 944

Versuche zu Kapitel XXXI. Chromsäure und die Chromate . 945

Versuche zu Kapitel XXXII. Mangan und Manganverbindungen 945

Versuche zu Kapitel XXXIII. Eisen und Eisenverbindungen . 946

Versuche zu Kapitel XXXIV. Platin 946

Schluss . 947

ANORGANISCHE CHEMIE.

ERSTES KAPITEL.

Chemische und physikalische Veränderung. Die ältesten chemischen Kenntnisse. Gesetz der Unzerstörbarkeit der Materie. Gesetz der bestimmten Proportionen. Gesetz der multiplen Proportionen. Elemente.

Materie und Energie. — Das sinnlich wahrnehmbare Weltall besteht aus Materie und Energie. Es ist schwierig, befriedigende Definitionen für diese beiden Ausdrücke zu geben, allein man kann im allgemeinen sagen, dass Materie etwas ist, was Raum einnimmt, und Energie dasjenige, was eine Veränderung der Materie verursacht. Es erfordert nur wenig Beobachtung, um zu erkennen, dass es verschiedene Arten von Materie und augenscheinlich auch verschiedene Arten von Energie giebt. Beispiele der verschiedenen Arten Materie sind die zahlreichen Gesteine und Erdarten, wie Granit, Kalkstein, Quarz, Thon, Sand u. s. w., die Pflanzen und ihre Früchte, die Substanzen, welche den tierischen Organismus zusammensetzen, sowie unzählige Kunstprodukte. Beispiele von verschiedenen Formen der Energie sind die Wärme, das Licht, die Bewegung u. s. w. Unter dem Einfluss der verschiedenen Formen der Energie erleiden die Formen der Materie beständig Veränderungen. Ueberall finden diese Veränderungen statt. Veränderungen in der Lage und in der Temperatur machen sich am unmittelbarsten für unsere Sinne bemerkbar und sind daher am leichtesten zu studieren.

Es giebt aber viele andere Arten von Veränderung, die von der grössten Wichtigkeit sind. So giebt es elektrische Veränderungen, die sich uns in den Gewittern offenbaren, magnetische Veränderungen, die bis zu einem gewissen Grade mit Hilfe der Magnetnadel studiert werden können, ferner die sogenannten chemischen Veränderungen, welche die Zusammensetzung der Substanzen beeinflussen.

Chemische Veränderung. — Für die Zwecke des Studiums ist es zweckmässig, zwei Klassen von Veränderungen der Materie zu unterscheiden, deren Unterschied sich am besten an Beispielen erläutern lässt. Bei denjenigen Erscheinungen z. B., die wir unter dem Namen Feuer zusammenfassen, werden Substanzen, wie man zu sagen pflegt, durch das Feuer zerstört. Sie verschwinden, soweit sich dies durch gewöhnliche Beobachtung feststellen lässt. Wenn Eisen der Luft ausgesetzt wird, so erleidet es eine sehr wesentliche Veränderung. Es bedeckt sich mit einer rötlichbraunen Substanz, welche wir Rost nennen. Wenn ein Stück Eisen verhältnismässig dünn ist und wenn es lange genug der Luft ausgesetzt wird, so verwandelt es sich vollständig in diese rötlichbraune Substanz und es bleibt kein Eisen als solches übrig. Wenn die Säfte von Früchten, z. B. von Aepfeln, an der Luft stehen gelassen werden, so erleiden sie eine Veränderung, indem sie sauer werden. Eine ähnliche Veränderung findet in der Milch statt. Wenn ein Funke mit Schiesspulver in Berührung gebracht wird, so erfolgt ein Blitz, das Pulver verschwindet und an seiner Stelle erscheint eine dichte Wolke.

Bei den erwähnten Veränderungen verschwinden die veränderten Substanzen als solche. Nach dem Feuer ist das Holz oder die Kohle, oder was sonst verbrannt sein mag, nicht mehr vorhanden. Das gerostete Eisen ist kein Eisen mehr. Das Schiesspulver ist nach dem Blitz kein Schiess-

pulver mehr. Veränderungen dieser Art, bei denen die Substanzen verschwinden und etwas anderes an deren Stelle gebildet wird, werden als *chemische Veränderungen* bezeichnet.

Physikalische Veränderung. — Es giebt viele Veränderungen, die stattfinden, ohne dass die Zusammensetzung von Substanzen von denselben betroffen wird. Eisen z. B. kann sich in verschiedener Weise ändern und doch Eisen bleiben. Es kann wärmer und kälter werden. Seine Lage kann verändert werden, oder es kann, wie wir sagen, bewegt werden. Das Eisen kann so angeschlagen werden, dass es einen Ton hervorbringt. Es kann so heiss gemacht werden, dass es Licht ausstrahlt. Wenn es z. B. rotglühend wird, so kann es in einem dunklen Zimmer gesehen werden. Ein Stück Eisen kann ferner dadurch verändert werden, dass man es mit einer sogenannten galvanischen Batterie in Verbindung bringt. Es geht dann ein elektrischer Strom durch das Eisen, und solches Eisen ist leicht von Eisen zu unterscheiden, welches nicht von Elektrizität durchströmt wird. Wenn das erstere in gewisse Flüssigkeiten gebracht wird, so verändert es sofort die Zusammensetzung derselben, während das letztere eine solche Veränderung nicht hervorbringt. Wird endlich ein Stück Eisen in Berührung mit einem Magneten gebracht, so bekommt es neue Eigenschaften. Es vermag jetzt andere Eisenstücke anzuziehen und festzuhalten. Wenn das bewegte Eisen zu Ruhe kommt, so ist es genau dasselbe, was es war, bevor es in Bewegung gesetzt wurde. Wenn das tönende Eisen aufhört zu tönen, so kehrt es in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Wird das erwärmte Eisen sich selbst überlassen, so kühlt es sich ab. Es hört bald auf Licht auszustrahlen und auch die Wärme macht sich alsbald nicht mehr bemerkbar. Wenn die Verbindung zwischen dem Eisen und der galvanischen Batterie aufgehoben wird, so verliert es diejenigen Eigen-

schaften, welche es dem elektrischen Strom verdankte. Das Eisen, welches durch Berührung mit einem Magneten magnetisch geworden ist, verliert mit der Zeit seine magnetischen Eigenschaften. Es hat nicht mehr die Kraft, andere Eisenstücke anzuziehen und unterscheidet sich in keiner Weise von gewöhnlichem Eisen.

Wie das Eisen, so erleiden auch andere Substanzen ähnliche Veränderungen. Diese Veränderungen, bei denen die Zusammensetzung der Substanzen unverändert bleibt, heissen *physikalische Veränderungen.*

Physik und Chemie. — Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass wir zwei Klassen von Veränderungen zu unterscheiden haben:

1. Diejenigen, bei denen die Zusammensetzung der Substanzen unverändert bleibt, oder physikalische Veränderungen.
2. Diejenigen, bei denen die Zusammensetzung der Substanzen eine Veränderung erleidet, oder chemische Veränderungen.

Derjenige Zweig der Naturwissenschaft, welcher sich mit physikalischen Veränderungen zu beschäftigen hat, ist die *Physik*, und derjenige Zweig, der sich mit den chemischen Veränderungen zu beschäftigen hat, ist die *Chemie.*

Alles was mit Bewegung, Wärme, Licht, Schall, Elektrizität und Magnetismus zusammenhängt, wird in der Physik behandelt. Alles was die Zusammensetzung von Substanzen betrifft, wird in der Chemie behandelt. Es ist indessen nicht möglich, diese beiden Gruppen von Erscheinungen ganz unabhängig von einander zu studieren. Jede chemische Veränderung ist von physikalischen Veränderungen begleitet. Zu einem vollen Verständnis der ersteren ist daher die Kenntnis der letzteren unentbehrlich.

Die ältesten chemischen Kenntnisse. — Am längsten bekannt und am frühesten untersucht waren natürlich

diejenigen Substanzen, welche am häufigsten und verbreitetsten in der Natur vorkommen. Dasselbe gilt von den chemischen Veränderungen, welche am häufigsten vorkommen und die auffallendsten Wirkungen hervorbringen. Durch blosse Beobachtung der Dinge, welche uns umgeben, und der Veränderungen in der Zusammensetzung, welche von selbst eintreten, kann eine beträchtliche Menge chemischer Kenntnisse gewonnen werden, und die ältesten chemischen Kenntnisse sind in dieser Weise gewonnen worden. Schnelle Fortschritte machte die Kenntnis der chemischen Veränderung aber erst, seitdem der Mensch anfing, mit den Substanzen, die er in der Natur vorfand, Versuche anzustellen. Seit dieser Zeit ist eine ungeheuere Menge von Kenntnissen gewonnen worden, die von Jahr zu Jahr durch neue Entdeckungen erweitert werden, so dass das Feld heute fast unbegrenzt erscheint.

Alchemie. — Eins der ältesten und kräftigsten Reizmittel, welches dazu anregte, mit chemischen Substanzen zu experimentieren, war der Wunsch, gewöhnliche Metalle wie Blei in Gold zu verwandeln. Wie wir später sehen werden, lag kein Grund vor, derartige Umwandlungen für unmöglich zu halten, vielmehr war Grund für die Annahme vorhanden, dass dieselben möglich seien. Jahrhundertelang ist an diesem Problem gearbeitet worden, und wenn auch das gesteckte Ziel nicht erreicht wurde, so haben doch die zu diesem Behufe ausgeführten Arbeiten unsere Kenntnis der gegenseitigen Einwirkung chemischer Substanzen auf einander bedeutend erweitert und den Grund zu dem gelegt, was inzwischen die grosse Wissenschaft der Chemie geworden ist. Die Arbeit der Alchemisten war notwendig, um den Beweis zu liefern, dass die Umwandlungen der Materie, die sie zu bewerkstelligen suchten, nicht ausführbar sind. Das Problem, welches sie zu lösen suchten, war ein rein chemisches,

und die Arbeiten, welche sie zu diesem Zwecke ausführten, waren chemische Arbeiten.

Die Chemie als Wissenschaft. — Die Alchemisten häuften zwar eine ungeheuere Menge von Kenntnissen chemischer Thatsachen an, dagegen bauten sie streng genommen nicht die Wissenschaft der Chemie auf. Erst als die Chemiker anfiengen, die Thatsachen in ihren gegenseitigen Beziehungen zu einander zu studieren und als sie imstande waren, einen Zusammenhang zwischen denselben nachzuweisen, als es ihnen gelang, die Entdeckung zu machen, dass gewisse allgemeine Wahrheiten für alle chemischen Vorgänge gelten, kurz, als die Grundgesetze der Chemie entdeckt wurden, da erst wurde das blosse Wissen zur Wissenschaft. Der Uebergang aus dem unorganisierten in den organisierten Zustand vollzog sich stufenweise. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass die Arbeiten des französischen Chemikers Lavoisier viel dazu beigetragen haben, die Chemie zu dem zu machen, was sie heutzutage ist, und es ist allgemein gebräuchlich, den Beginn der wissenschaftlichen Chemie an seinen Namen zu knüpfen.

Lavoisier. — Was die Untersuchungen Lavoisier's vor allen Dingen von denen seiner Vorgänger unterscheidet, ist die Art und Weise, in welcher er die Wage zum Studium der chemischen Veränderungen benutzte. Auch frühere Forscher hatten bereits einen ausgedehnten Gebrauch von der Wage gemacht und mit Hilfe derselben wertvolle Resultate erzielt, aber Lavoisier gelang es, vermittelst der Wage einige wichtige chemische Erscheinungen zu erklären, welche seit langer Zeit den Gegenstand des Studiums gebildet hatten. Seine erste Untersuchung, deren Ergebnisse im Jahr 1770 veröffentlicht wurden, betraf die Verwandlung von Wasser in Erde. Man glaubte allgemein, dass das Wasser durch Kochen in Erde verwandelt werde, weil man wusste,

dass sich aus dem Wasser eine erdartige Materie absetzt, wenn es eine Zeit lang in einem Glasgefäss gekocht wird. Um zu entscheiden, ob eine Verwandlung stattfindet oder nicht, kochte Lavoisier etwas Wasser in einem geschlossenen Gefäss, welches er vor und nach dem Kochen wog. Er fand, dass das Gewicht des Gefässes um einen gewissen Betrag kleiner geworden war. Dann bestimmte er auch das Gewicht der Substanz, welche sich in dem Gefäss abgesetzt hatte, und fand, dass dieses genau gleich dem Gewichtsverlust war, den das Gefäss erlitten hatte. Auch zeigte es sich, dass nach dem Versuch genau soviel Wasser vorhanden war als vor demselben. Er zog daher den Schluss, dass das, was seine Vorgänger für eine Verwandlung von Wasser in Erde gehalten hatten, nichts anderes war, als eine durch die Wirkung des kochenden Wassers bewirkte teilweise Zersetzung des Glasgefässes. Was bisher in Dunkel gehüllt war, wurde so klar und einfach. Nachdem dies Experiment so gut gelungen war, ging Lavoisier dazu über, andere chemische Veränderungen in derselben Weise zu untersuchen, und bald war er imstande, eine vollkommen befriedigende Erklärung des Verbrennungsprozesses zu geben, welcher seit langer Zeit der Gegenstand des Studiums gewesen war. Auf die Erklärung und die Experimente, auf welche sie sich stützte, werden wir später zurückkommen. Hier mag es genügen, hervorzuheben, dass seine Untersuchung im wesentlichen darin bestand, dass sowohl die auf einander einwirkenden als auch die durch diese Einwirkung entstehenden Substanzen sorgfältig gewogen wurden. Hierbei stellte es sich heraus, dass in allen Fällen das Gewicht der gebildeten Substanzen gleich dem Gewicht der aufeinander einwirkenden Substanzen war.

Gesetz der Unzerstörbarkeit der Materie. — Obgleich, wie bereits erwähnt wurde, die Chemiker vor Lavoisier die Wage benutzt hatten, hatten sie, wie es scheint,

doch keine richtige Vorstellung von der grossen Bedeutung, welche das Gewicht der Substanzen für die chemischen Prozesse hat. Sie scheinen stillschweigend die Zerstörbarkeit der Materie zugegeben zu haben. Lavoisier führte dagegen durch seine Untersuchungen den Beweis, dass die Materie in allen Fällen, wo sie scheinbar verschwindet, in einer anderen Form weiterexistiert. Wenn es möglich wäre, Materie zu vernichten oder zu erschaffen, so würde die Bestimmung des Gewichtes der Substanzen wenig oder gar keinen Wert haben. Durch zahllose Experimente, welche seit der Zeit Lavoisier's ausgeführt worden sind, ist die Ansicht, dass die Materie unzerstörbar ist, bestätigt worden. Das erste Grundgesetz, welches bei den Veränderungen, die die verschiedenen Formen der Materie erleiden, zur Geltung kommt, ist das *Gesetz der Unzerstörbarkeit der Materie.* Wir können uns allerdings kaum vorstellen, dass dieses wichtige Gesetz nicht richtig sein sollte, allein wir dürfen nicht vergessen, dass die Richtigkeit desselben in keiner anderen Weise als durch den Versuch nachgewiesen werden konnte. Das Gesetz lässt sich in folgender Weise aussprechen:

Wenn die Zusammensetzung von Substanzen eine Veränderung erleidet, so ist stets die Menge der Materie nach der Veränderung dieselbe wie vor der Veränderung.

Wenn wir annehmen, dass dieses Gesetz immer gültig gewesen ist, so folgt aus demselben, dass die Menge der Materie im Weltall heute dieselbe ist, welche sie von Anfang an gewesen ist. Umwandlungen finden unaufhörlich statt, allein dieselben bewirken weder eine Vermehrung noch eine Verminderung der Gesamtmenge der Materie.

Erhaltung der Energie. — Ebenso wie die Materie kann auch die Energie weder erschaffen, noch vernichtet werden. Die Gesamtmenge derselben ist ebenfalls unveränderlich. Eine der grössten Entdeckungen in der Naturwis-

senschaft war die Erkenntnis der Thatsache, dass eine Form von Energie in andere Formen umgewandelt werden kann und dass bei dieser Umwandlung nichts verloren geht. Wir wissen jetzt, dass wir aus einer bestimmten Menge von Wärme eine bestimmte Menge von Arbeit und aus einer bestimmten Menge von Arbeit eine bestimmte Menge von Wärme erhalten können. Wir wissen, dass eine ähnliche bestimmte Beziehung zwischen Wärmeenergie und elektrischer Energie, zwischen dieser und chemischer Energie existiert. Wir wissen z. B., dass eine bestimmte Menge von Wärme durch Verbrennung einer bestimmten Menge einer gegebenen Substanz erhalten werden kann, ebenso wissen wir, dass wir mit einer bestimmten Wärmemenge einen bestimmten Betrag einer chemischen Umwandlung erzeugen können. Durch moderne Forschungen ist der Beweis geführt worden, dass alle verschiedenen Formen von Energie ohne Verlust ineinander umgewandelt werden können. Diese wichtige Thatsache wird als das *Gesetz der Erhaltung der Energie* bezeichnet. Umwandlungen von Energie finden ebenso ununterbrochen statt wie Umwandlungen von Materie, aber in beiden Fällen bleibt die Gesamtmenge unverändert.

Frühere Ansichten über die Zusammensetzung der Materie. — Bei dem Studium der verschiedenen Formen von Materie, die in der Natur vorkommen, fällt vor allen Dingen die grosse Mannigfaltigkeit derselben auf. Wir finden eine fast unbegrenzte Anzahl von Arten der Materie, und es bietet sich ganz von selbst die Frage, woraus diese Dinge zusammengesetzt sind. Diese Frage ist seit langer Zeit aufgeworfen worden, und es wird noch lange dauern, bevor dieselbe in befriedigender Weise beantwortet werden kann. Allein wir wissen über diesen Gegenstand jetzt weit mehr als in vergangenen Zeiten, und wir kommen einer Lösung des Problems immer näher. Zuerst versuchte man diese Frage,

wie überhaupt alle wichtigen Fragen, durch die sogenannte spekulative Methode zu beantworten, d. h. man zog alle Thatsachen, soweit sie bekannt waren, in Betracht und suchte durch reine Denkprozesse eine Erklärung zu finden. Die Vertreter dieser Richtung machten im allgemeinen einen viel kühneren Gebrauch von der Phantasie als die heutigen Gelehrten oder sie legten, wie es scheint, den Thatsachen bei weitem nicht die Bedeutung bei, welche man ihnen heutzutage beilegt. Die Folge war, dass einige höchst sonderbare Spekulationen in Aufnahme kamen. Unter den verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung der Materie ist namentlich die von Aristoteles aufgestellte hervorzuheben. Nach dieser Ansicht bestehen alle Formen der Materie aus vier Elementen, Erde, Luft, Feuer und Wasser, und die verschiedenen Formen unterscheiden sich von einander durch die relativen Mengen dieser Elemente, welche sie enthalten. Aristoteles meinte offenbar mehr die Grundeigenschaften der vier Elemente als die Elemente selbst, und seine Vorstellung war die, dass diese Grundeigenschaften in verschiedenen relativen Mengen gefunden werden. Seine Meinung war nicht, dass Wasser als solches in den Substanzen enthalten sei, sondern dass die Eigenschaften des Kalten und Feuchten in denselben enthalten seien. In ähnlicher Weise bedeutete das Feuer Wärme und Trockenheit, die Erde Kälte und Trockenheit, die Luft Wärme und Feuchtigkeit. Später wurde diese Lehre dahin erweitert, dass jede Substanz ausser den vier durch die vier Elemente repräsentierten Grundeigenschaften noch eine besondere, ihr eigentümliche Eigenschaft besitzt, durch welche sie sich von allen anderen Substanzen unterscheidet. Dies war die *quinta essentia*, die fünfte Essenz, von der sich unser modernes Wort Quintessenz ableitet. Die vier oder fünf Elemente der älteren Philosophen waren, wie man sieht, imaginäre Dinge. Sie repräsentierten mehr Ideen, als greifbare Substanzen.

Elemente. — Je mehr Fortschritte im Experimentieren mit chemischen Substanzen gemacht wurden, desto mehr musste den Forschern die Thatsache auffallen, dass von der grossen Anzahl bekannter Substanzen einige durch chemische Prozesse in einfachere verwandelt werden können, andere dagegen nicht. Manche Substanzen, mit anderen Worten, wie z. B. Wasser, lassen sich in verschiedener Weise in zwei oder mehr andere Substanzen von anderen Eigenschaften zerlegen, und wenn diese unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht werden, so bilden sie wieder die ursprüngliche Substanz. Das Wasser z. B. wird durch die Wirkung eines elektrischen Stromes zerlegt und es entstehen aus demselben zwei Gase, Wasserstoff und Sauerstoff. Sorgfältige Untersuchungen haben zu dem Ergebnis geführt, dass das Gewicht des zersetzten Wassers genau gleich der Summe der Gewichte des erhaltenen Wasserstoffs und Sauerstoffs ist, und dass der Wasserstoff und der Sauerstoff, wenn sie unter geeigneten Bedingungen wieder zusammengebracht werden, genau soviel Wasser bilden, als ursprünglich zersetzt wurde. Das Wasser besteht daher aus mindestens zwei einfacheren Substanzen. Wenn wir andere Substanzen untersuchen, so kommen wir in den meisten Fällen zu einem ähnlichen Resultat. Andererseits kat keine Behandlung, welcher man den Wasserstoff und den Sauerstoff unterworfen hat, zu einer Zersetzung derselben geführt. Sie können sich mit anderen Substanzen, z. B. untereinander verbinden und so kompliziertere Substanzen bilden, dagegen hat man aus Wasserstoff nie etwas einfacheres als Wasserstoff, und aus Sauerstoff nie etwas einfacheres als Sauerstoff erhalten. Ob eine Zerlegung dieser Substanzen jemals gelingen wird, ist eine Frage, welche sich nicht beantworten lässt. Wir wissen nur, dass sie gegenwärtig nicht zerlegt werden können. Wir bezeichnen sie daher als Elemente, womit weiter nichts gesagt sein soll, als dass es unmöglich ist, vermittelst der den Chemikern

jetzt zu Gebote stehenden Hilfsmittel einfachere Substanzen aus ihnen zu erhalten. Man kennt gegenwärtig ungefähr siebzig Substanzen, die man aus denselben Gründen wie den Wasserstoff und den Sauerstoff als Elemente bezeichnet. Es ist sehr möglich, dass die Zahl derselben in Zukunft grösser wird, ebenso möglich ist es, dass sie kleiner wird. Neue Elemente werden höchst wahrscheinlich entdeckt werden und vielleicht wird auch nachgewiesen, dass einige der Substanzen, die heute zu den Elementen gerechnet werden, einer Zerlegung fähig sind.

Man ist heute der Ansicht, dass alle Formen von Materie, die den zu unserer Beobachtung kommenden Teil des Weltalls ausmachen, sämtlich aus den siebzig Elementarsubstanzen zusammengesetzt sind. Viele von ihnen bestehen wie das Wasser aus nur zwei Elementen, andere aus dreien und noch andere aus vier, fünf, sechs und mehr Elementen. Die meisten derselben sind jedoch verhältnismässig einfach und selten enthält eine mehr als vier oder fünf Elemente. Von den siebzig bekannten Elementen nehmen nur ungefähr zwölf an der Zusammensetzung der verbreiteteren Naturkörper Teil. Die übrigen kommen nur in verhältnismässig geringer Menge vor.

Chemischer Vorgang. — Im letzten Paragraphen wurde gesagt, dass die meisten Substanzen zerlegt werden können und dass sich die Elemente unter geeigneten Bedingungen mit einander verbinden. Wir müssen jetzt die Bedeutung dieser Ausdrücke eingehender untersuchen. Zu den Elementen gehören die bekannten Substanzen Blei, Eisen und Schwefel. Wenn fein verteiltes Eisen mit Schwefel in Berührung gebracht wird, so findet augenscheinlich kein chemischer Vorgang statt. Wenn man die beiden Substanzen in einem Mörser noch so gründlich zusammenreibt, beobachtet man nichts, was auf einen chemischen Vorgang schlies-

sen liesse. Das Gemenge hat natürlich ein anderes Ansehen, als jeder der beiden Bestandteile, allein beide Substanzen sind noch vorhanden und lassen sich leicht in verschiedener Weise erkennen. Wenn man z. B. eine kleine Menge des Gemisches mit dem Mikroskop untersucht, so erkennt man, wie die Eisenteilchen und die Schwefelteilchen neben einander liegen. Behandelt man ferner das Gemenge mit Schwefelkohlenstoff, einer Flüssigkeit, welche den Schwefel, aber nicht das Eisen auflöst, so löst sich der Schwefel auf und das Eisen bleibt unverändert zurück. Taucht man endlich einen Magneten in das Gemenge ein, so zieht derselbe die Eisenteilchen an, die sich in dieser Weise von den Schwefelteilchen trennen lassen. Diese Thatsachen beweisen, dass sowohl das Eisen, als auch der Schwefel in dem Gemenge in unverändertem Zustand enthalten ist, gerade so wie Zucker und Sand in einem Gemenge dieser beiden Substanzen enthalten sind. Wird jetzt dieses Gemenge in einem trockenen Probierglas erhitzt, so erleidet es eine bemerkenswerte Veränderung und es entsteht eine schwarze Substanz, die von jeder der beiden Substanzen, mit denen der Versuch ausgeführt wird, wesentlich verschieden ist. Schwefelkohlenstoff extrahiert keinen Schwefel mehr aus derselben, der Magnet zieht kein Eisen mehr aus derselben heraus, und unter dem Mikroskop bemerkt man eine einzige gleichartige Substanz anstatt der beiden elementaren Substanzen. Wenn der Versuch mit den nötigen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wird, so findet man, dass die Menge der Materie vor dem Eintritt des chemischen Vorganges genau dieselbe ist wie nach diesem Vorgang. Es hat eine wesentliche Veränderung stattgefunden, aber keine Aenderung in der Menge der Materie. Der Vorgang besteht in einer chemischen Vereinigung und die entstandene Substanz wird eine *chemische Verbindung* genannt. Einige weitere Beispiele werden geeignet sein, den Begriff der chemischen Vereinigung zu erläutern. Wenn ein

Stückchen Phosphor in Berührung mit etwas Jod gebracht wird, so findet sofort ein chemischer Vorgang statt. Die beiden Elemente vereinigen sich, indem sie dabei ihre charakteristischen Eigenschaften verlieren und eine Verbindung bilden, deren Eigenschaften von denen der Bestandteile vollkommen verschieden sind. Bringt man die Gase Wasserstoff und Sauerstoff zusammen und lässt einen elektrischen Funken durch das Gemenge schlagen, so tritt eine Explosion ein und es entsteht an Stelle der beiden Gase die Flüssigkeit Wasser. Wenn Schwefel in der Luft verbrennt, so ist das Produkt ein stechend riechendes Gas. Es ist nachgewiesen worden, dass der Vorgang in der Vereinigung des Schwefels mit dem in der Luft enthaltenen Gase Sauerstoff besteht. Alle diese Fälle sind Beispiele von chemischer Vereinigung. Ein chemischer Vorgang kann aber auch das Gegenteil von einer *Vereinigung*, nämlich eine *Zersetzung* oder Zerlegung in verschiedene Bestandteile sein. Wasser z. B., welches durch die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff entsteht, kann durch geeignete Methoden in dieselben Elemente zerlegt werden. Die Ursache, welche die Vereinigung der Elemente bewirkt, können wir uns zweckmässigerweise als eine Anziehungskraft vorstellen, welche zwischen den Elementen wirksam ist. Lässt man nun auf eine Verbindung eine Kraft einwirken, welche diese Anziehung zu überwinden vermag, so tritt Zersetzung ein und die Elemente werden, wie man zu sagen pflegt, frei. Lässt man z. B. einen elektrischen Strom durch Wasser gehen, so wird die Kraft, welche den Wasserstoff und den Sauerstoff zusammenhält, überwunden und an dem einen Pol der Batterie steigen Sauerstoffblasen, an dem anderen Wasserstoffblasen empor. Dies ist ein einfaches Beispiel einer chemischen Zersetzung. Wenn ferner die unter dem Namen rotes Quecksilberoxyd oder Merkurioxyd bekannte Substanz auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so entweicht aus derselben ein farb-

loses Gas und zugleich treten Quecksilberkügelchen auf. Das Gas ist, wie später gezeigt werden wird, Sauerstoff. Wir erhalten daher aus dem roten Quecksilberoxyd, welches eine chemische Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff ist, durch Erhitzen die beiden Bestandteile im freien Zustand. In diesem Falle wird die Anziehung, welche in der Verbindung die Elemente zusammenhält, durch Wärme überwunden

Chemische Affinität. — Aus dem Gesagten ergibt sich, dass eine Kraft existiert, welche Substanzen so innig zusammenzuhalten vermag, dass wir nicht imstande sind, dieselben durch gewöhnliche Mittel zu erkennen. Wir wissen nicht, was die Ursache ist, weshalb sich Eisen und Schwefel verbinden. Ebensowenig wissen wir, was die Ursache ist, weshalb ein in die Luft geworfener Stein zurückfällt, aber wir wissen, dass er zurückfällt. Wir können allerdings sagen, die *Anziehung der Schwerkraft* sei die Ursache, dass der Stein zurückfällt, allein hiermit ist der Vorgang nicht erklärt, denn wenn wir fragen, was die Anziehung der Schwerkraft ist, so können wir nichts anderes antworten, als dass sie die Ursache ist, dass sich alle Körper gegenseitig anziehen. Ebenso kann man sagen und pflegt zu sagen, dass die Ursache der chemischen Vereinigung die *chemische Affinität* oder *Verwandtschaft* ist. Hiermit geben wir aber nur einem Ding einen Namen, von welchem wir nichts anderes wissen als die Wirkungen, welche es hervorbringt. Alle chemischen Veränderungen, welche um uns vorgehen, können wir dann als Wirkungen der chemischen Affinität bezeichnen. Was würde das Resultat sein, wenn diese Kraft zu wirken aufhörte? Die Natur würde unendlich viel weniger zusammengesetzt sein, als sie es jetzt ist. Alle zusammengesetzten Substanzen würden in die Elemente zerfallen, aus denen sie bestehen und es würde, soviel wir wissen, ungefähr nur siebzig verschiedene Arten von Substanzen geben. Alle lebenden

Wesen würden aufhören zu existieren und an ihrer Stelle würden drei unsichtbare Gase und eine vierte, von Holzkohle wenig verschiedene Substanz vorhanden sein. Die Berge würden zerbröckeln und alles Wasser würde sich in zwei unsichtbare Gase auflösen. Die Lebensprozesse in ihren mannigfaltigen Formen würden unmöglich sein, denn das was wir Leben nennen, kann nach unserer Vorstellung nicht ohne das Vorhandensein gewisser zusammengesetzter Formen von Materie existieren, und was den Lebensprozess der Tiere und Pflanzen betrifft, so finden in denselben fortwährend verwickelte chemische Verwandlungen statt, und diese Verwandlung sind für die Fortdauer des Lebens unbedingt nötig.

Chemische Verbindungen und mechanische Gemenge. — Die Substanzen, welche durch chemische Vereinigung der Elemente entstehen, heissen chemische Verbindungen. Die meisten in der Natur vorkommenden Substanzen bestehen aus verschiedenen anderen. Das Holz z. B. besteht aus einer grossen Anzahl bestimmter chemischer Verbindungen, die innig mit einander gemischt sind. Einige derselben können isoliert werden, aber es ist unmöglich alle durch die uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Mittel zu isolieren. Auch die meisten Gesteine sind aus zahlreichen Bestandteilen zusammengesetzt, und es ist schwierig, dieselben von einander zu trennen. Wenn wir ein Stück grobkörnigen Granit betrachten, so erkennen wir deutlich, dass er ein Gemenge von verschiedenen Substanzen ist, und wenn er zerkleinert wird, so können wir Stückchen der verschiedenen Substanzen aus der Masse herauslesen. Wenn wir jetzt ein Stück von jeder dieser Substanzen untersuchten, so erscheint es homogen, d. h. wir können an einem solchen Stück keine verschiedenartigen Theile mehr unterscheiden. Wir können durch blosses Zerschlagen und Sortieren der Bruchstücke drei verschiedene Substanzen aus dem Granit isolieren. Wir können daher

schliessen, dass der Granit aus drei Substanzen besteht. Dies ist richtig, aber hiermit ist die Frage nach der Zusammensetzung des Granits noch nicht erschöpft, weil es möglich ist, aus jedem dieser drei Bestandteile durch geeignete Mittel noch einfachere Substanzen zu erhalten. Dies ist aber weit schwieriger als die zuerst ausgeführte Trennung. Es sind kräftigere Hilfsmittel erforderlich, um jeden der drei Bestandteile des Granits in seine Elemente zu zerlegen. Es müssen mit denselben Substanzen in Berührung gebracht werden, welche so auf dieselben einwirken, dass sie ihre Zusammensetzung ändern, d. h. welche chemisch auf sie einwirken, und um diese Einwirkung zu befördern, müssen die Substanzen stark erhitzt werden. Durch eine geeignete Behandlung lassen sich die drei Bestandteile des Granits in ihre Elemente zerlegen.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass Substanzen in verschiedener Weise untereinander vereinigt sein können. Sie können so vereinigt sein, dass sie einfach durch mechanische Prozesse getrennt werden können, oder sie können so vereinigt sein, dass es unmöglich ist, sie durch mechanische Prozesse zu trennen. Unter einem mechanischen Prozess versteht man jeden Prozess, bei welchem kein Gebrauch von Wärme, Elektrizität oder chemischer Veränderung gemacht wird. Der mechanische Prozess, von dem bei der Zerlegung des Granits Gebrauch gemacht wurde, bestand z. B. in dem Auslesen der Stücke. Die Trennung von Teilchen verschiedener Grösse vermittelst eines Siebes ist ein mechanischer Prozess. Die Trennung zweier Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, ist ein mechanischer Prozess. Zusammengesetzte Substanzen, welche durch rein mechanische Prozesse in ihre Bestandteile zerlegt werden können, heissen mechanische Gemenge. Der Granit ist ein Gemenge von drei chemischen Verbindungen. In ähnlicher Weise sind die meisten natürlichen Substanzen mehr oder weniger zusammengesetzte Ge-

menge von chemischen Verbindungen oder, was weit seltener der Fall ist, von Elementen. Die Luft z. B. ist ein mechanisches Gemenge, welches hauptsächlich aus zwei Elementen, Stickstoff und Sauerstoff besteht. Es ist nicht immer leicht, mechanische Gemische und chemische Verbindungen zu unterscheiden, denn es gibt Gemenge, die sich sehr schwer in ihre Bestandteile zerlegen lassen, während es andererseits chemische Verbindungen gibt, die sehr leicht in ihre Bestandteile zerfallen. Im allgemeinen bietet jedoch die Unterscheidung keine grossen Schwierigkeiten.

Qualitatives und quantitatives Studium der chemischen Vorgänge. — Die chemischen Vorgänge lassen sich im allgemeinen in zwei verschiedenen Arten studieren. Man kann Substanzen unter verschiedenartigen Bedingungen zusammenbringen und, wenn eine chemische Einwirkung stattfindet, die Eigenschaften des Produktes oder der Produkte untersuchen und mit den Eigenschaften der zusammengebrachten Substanzen vergleichen. In den früheren Perioden der Geschichte der Chemie wurden fast nur Untersuchungen dieser Art ausgeführt. Eine derartige Untersuchung heisst eine *qualitative.* Wir können aber weiter gehen und die Gewichte oder Massen der aufeinander einwirkenden Substanzen in Betracht ziehen. In diesem Falle untersuchen wir die chemischen Vorgänge *quantitativ.* Lavoisier gab, wie wir bereits wissen, mit Hilfe der quantitativen Methode dem Gesetz der Unzerstörbarkeit der Materie eine sichere Begründung. Ebenso gelang es ihm, vermittelst dieser Methode, eine Anzahl wichtiger chemischer Vorgänge, namentlich die Verbrennung zu erklären. Durch weitere Anwendung dieser Methode wurden alsbald andere für die Wissenschaft der Chemie äusserst wichtige Gesetze entdeckt.

Gesetz der bestimmten Proportionen. — Es wurde bereits erwähnt, dass sich Schwefel und Eisen chemisch ver-

binden, wenn ein Gemisch beider Substanzen erhitzt wird. Die Frage, ob sie sich in allen möglichen Verhältnissen verbinden, kann nur durch eine quantitative Untersuchung des Prozesses beantwortet werden. Wenn der Prozess zum erstenmal in dieser Weise studiert werden müsste, so würde man in folgender Weise verfahren. Man würde die Elemente in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit einander mischen und ermitteln, ob nach dem chemischen Vorgang von einem der beiden Elemente etwas im unverbundenen Zustand übrig geblieben ist. Ferner würde man durch Zerlegung des Produktes ermitteln, ob es die Elemente immer in demselben Gewichtsverhältnis enthält. Das Problem ist in diesem Falle durchaus nicht einfach, allein es ist wiederholt unter Beobachtung der grössten Vorsichtsmassregeln bearbeitet worden und das Ergebnis dieser Untersuchungen berechtigt zu dem Schluss, dass das Produkt die Elemente stets in demselben Gewichtsverhältnis enthält. In ähnlicher Weise sind die meisten anderen bekannten chemischen Verbindungen untersucht worden, und der allgemeine Schluss, den man aus diesen Untersuchungen gezogen hat, ist das sogenannte *Gesetz der bestimmten Proportionen* oder bestimmten Gewichtsverhältnisse. Dasselbe lässt sich in folgender Weise aussprechen:

Eine chemische Verbindung enthält stets dieselben Bestandteile in demselben Gewichtsverhältnis.

Die Richtigkeit dieses allgemeinen Satzes oder Gesetzes ist nicht immer von den Chemikern anerkannt worden. Am Anfang dieses Jahrhunderts fand eine berühmte Diskussion dieses Gegenstandes zwischen Proust und Berthollet statt. Diese Diskussion gab zu zahlreichen sorgfältigen Untersuchungen Veranlassung, durch welche das Gesetz seine Bestätigung fand, und seit dieser Zeit ist es nicht mehr ernstlich in Zweifel gezogen worden. Vor ungefähr zwanzig Jahren hat ein belgischer Chemiker, Stas, durch eine Reihe von Versuchen, die vielleicht die mühevollsten und genauesten

sind, die je in der Chemie ausgeführt worden sind, den Beweis geführt, dass sich in den Verbindungen, die er untersuchte, auch mit Hilfe der vollkommensten Methoden der Chemie keine Veränderlichkeit der Zusammensetzung erkennen lässt. Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse darf das Gesetz der bestimmten Proportionen als ein Gesetz im strengsten Sinne des Wortes bezeichnet werden.

Gesetz der multiplen Proportionen. — Es bedarf keines sehr ausgedehnten Studiums chemischer Erscheinungen, um die Wahrnehmung zu machen, dass sich in vielen Fällen aus denselben Elementen mehr als *ein* Produkt erhalten lässt. Eisen und Schwefel bilden z. B. drei verschiedene Verbindungen miteinander. Zinn verbindet sich mit Sauerstoff in zwei verschiedenen Gewichtsverhältnissen. Die Elemente Kalium, Chlor und Sauerstoff bilden vier verschiedene Verbindungen miteinander. Stickstoff und Sauerstoff bilden fünf Produkte. Am Anfange dieses Jahrhunderts untersuchte der englische Chemiker Dalton derartige Fälle und entdeckte durch diese Untersuchung ein anderes wichtiges Gesetz der Chemie, das sogenannte *Gesetz der multiplen Proportionen* oder der vielfachen Gewichtsverhältnisse. Bereits vor seiner Zeit waren zahlreiche Substanzen analysiert und die Gewichtsmengen der Bestandteile mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt worden. Er untersuchte zunächst zwei Gase, welche beide aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Er bestimmte die Gewichtsmengen der Bestandteile und fand für dieselben die folgenden Werte:

Oelbildendes Gas, 86.7 Prozent Kohlenstoff und 14.3 Prozent Wasserstoff.

Sumpfgas, 75 Prozent Kohlenstoff und 25 Prozent Wasserstoff.

Indem er diese Zahlen verglich, fand er, dass das Verhältnis vom Kohlenstoff zum Wasserstoff im ölbildenden Gas

6 : 1, im Sumpfgas dagegen 3 : 1 oder 6 : 2 ist. Die Menge Wasserstoff, welche mit einer gegebenen Menge Kohlenstoff verbunden ist, ist in dem einen Fall genau doppelt so gross, als im anderen.

Es gibt ferner zwei Verbindungen von Kohlenstoff und Sauerstoff. Durch Analysierung derselben wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Kohlenoxyd, 42.86 Prozent Kohlenstoff und 57.14 Prozent Sauerstoff.

Kohlendioxyd, 27.27 Prozent Kohlenstoff und 72.73 Prozent Sauerstoff.

Es ist aber 42.86 : 57.14 = 6 : 8 und 27.27 : 72.73 = 6 : 16.

Die Menge Sauerstoff, welche mit einer bestimmten Menge Kohlenstoff im Kohlenoxyd verbunden ist, ist genau doppelt so gross, als die Menge Sauerstoff, welche im Kohlenoxyd mit derselben Menge Kohlenstoff verbunden ist. Diese und andere ähnliche Thatsachen führten zu der Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen, welches sich in folgender Weise aussprechen lässt:

Wenn zwei Elemente A und B mehrere Verbindungen mit einander bilden, so stehen die verschiedenen Mengen von B, welche sich mit derselben Menge von A verbinden, in einem einfachen Verhältnis zueinander.

Als weiteres Beispiel mögen die drei Verbindungen dienen, welche das Eisen mit dem Schwefel bildet. In einer derselben sind annähernd 7 Teile Eisen mit 4 Teilen Schwefel verbunden, in der zweiten 7 Teile Eisen mit 6 Teilen Schwefel, und in der dritten 7 Teile Eisen mit 8 Teilen Schwefel. Die drei Zahlen 4, 6 und 8 stehen unter einander in dem einfachen Verhältnis 2 : 3 : 4. In den fünf Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff sind je 7 Teile Stickstoff mit 8, 16, 24, 32 und 40 Teilen Sauerstoff verbunden. Die Zahlen, welche die Gewichtsteile Sauerstoff ausdrücken,

die mit 7 Gewichtsteilen Stickstoff verbunden sind, verhalten sich wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Die Gewichtsmengen von Chlor, Kalium und Sauerstoff, welche in den vier Verbindungen dieser Elemente enthalten sind, sind durch die folgende Tabelle gegeben:

Chlor.	Kalium.	Sauerstoff.
35.37	39.03	15.96
35.37	39.03	31.92
35.37	39.03	47.88
35.37	39.03	63.84.

Das Verhältnis zwischen dem Chlor und dem Kalium bleibt, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, konstant, dagegen nimmt die Menge des Sauerstoffs regelmässig von 15.96 bis 63.84 zu. Die einzelnen Mengen desselben verhalten sich wie 1 : 2 : 3 : 4.

Sowohl das Gesetz der multiplen Proportionen, als auch das Gesetz der bestimmten Proportionen bringen Thatsachen zum Ausdruck, die durch das Experiment erkannt worden sind. Das Gesetz der multiplen Proportionen wurde bereits zu Anfang des Jahrhunderts von Dalton entdeckt und durch Thatsachen begründet, deren Anzahl uns heute allerdings etwas spärlich vorkommen mag, allein es hat durch alle Arbeiten, die seit jener Zeit ausgeführt worden sind, seine Bestätigung gefunden, und es bildet heute einen der Ecksteine in dem Bau der chemischen Wissenschaft.

Verbindungsgewichte der Elemente. — Ein sorgfältiges Studium der Zahlen, welche die Zusammensetzung chemischer Verbindungen ausdrücken, lässt einen bemerkenswerten Umstand erkennen, welcher die relativen Mengen eines und desselben Elementes betrifft, welche mit verschiedenen Elementen in Verbindung treten. Die Gewichtsmengen, in welchen sich einige der Elemente untereinander verbinden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

1	Teil	Wasserstoff	verbindet sich mit	35.37	Tln. Chlor
1	»	»	» » »	79.76	» Brom
1	»	»	» » »	126.54	» Jod
35.37	Teile	Chlor	verbinden sich mit	39.03	» Kalium
79.76	»	Brom	» » »	39.03	» »
126.54	»	Jod	» » »	39.03	» »
15.96	»	Sauerstoff	» » »	65.1	» Zink
15.96	»	»	» » »	23.94	» Magnesium
15.96	»	»	» » »	39.91	» Calcium
15.96	»	»	» » »	136.9	» Barium
65.1	»	Zink	» » »	31.98	» Schwefel
23.94	»	Magnesium	» » »	31.98	» »
39.91	»	Calcium	» » »	31.98	» »
136.9	»	Barium	» » »	31.98	» »

Man wird bemerken, dass die Zahlen, welche die relativen Mengen von Chlor, Brom und Jod ausdrücken, welche sich mit 1 Teil Wasserstoff verbinden, auch die relativen Mengen dieser Elemente ausdrücken, welche sich mit 39.01 Teilen Kalium verbinden. Die Zahlen, welche die relativen Mengen von Zink, Magnesium, Calcium und Barium ausdrücken, die sich mit 15.96 Teilen Sauerstoff verbinden, drücken auch die relativen Mengen dieser Elemente aus, welche sich mit 31.98 Teilen Schwefel verbinden. Nun hat man gefunden, dass der Wasserstoff dasjenige Element ist, welches mit anderen Elementen in der kleinsten Gewichtsmenge in Verbindung tritt. Bei Angabe der relativen Mengen der verschiedenen Elemente, mit denen sie in Verbindung treten, dient daher die entsprechende Gewichtsmenge des Wasserstoffs als Einheit. Das Gewicht eines anderen Elementes, welches sich mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbindet, mag als das *Verbindungsgewicht* desselben bezeichnet werden. Nach der obigen Tabelle sind demnach die Verbindungsgewichte von Chlor, Brom und Jod beziehungsweise 35.37, 79.76 und 126.54. In ähnlicher Weise ist 39.01 das

Verbindungsgewicht des Kaliums, weil diese Zahl diejenige Gewichtsmenge Kalium ausdrückt, welche sich mit den genannten Mengen von Chlor, Brom und Jod verbindet. So lässt sich für jedes Element eine Zahl so auswählen, dass die Gewichtsmengen, in welchen sich das Element mit anderen vereinigt, durch diese Zahl oder ein einfaches Vielfaches derselben ausgedrückt werden können. Diese Zahlen sind die Verbindungsgewichte.

Es ist keineswegs leicht zu bestimmen, welche Zahlen für alle Umstände die geeignetsten sind, und wenn für die Wahl nur die Zweckmässigkeit entscheidend sein soll, so können hinsichtlich der Frage, welche Zahl als die zweckmässigste zu bezeichnen ist, die Meinungen geteilt sein. Diese Zahlen, die ursprünglich die Verbindungszahlen und weiter nichts ausdrückten und die durch Untersuchung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen gewonnen sind, erhielten, wie wir später sehen werden, nach und nach eine tiefere Bedeutung, die an geeigneter Stelle erklärt werden wird. Man nennt sie jetzt *Atomgewichte*, weil gewichtige Gründe für die Annahme sprechen, dass sie die relativen Gewichte oder Massen der kleinsten, unteilbaren Massenteilchen oder Atome ausdrücken, aus denen nach der sogenannten Atomtheorie alle Substanzen bestehen. Wir werden später auf diese Theorie zurückkommen und den Zusammenhang zwischen der Theorie und den sogenannten Atomgewichten eingehender erörtern. Für den Augenblick wird es das beste sein, dieselben als die Verbindungsgewichte anzusehen, die von jeder Spekulation über die Konstitution der Materie und die Existenz der Atome unabhängig sind.

Die Elemente, ihre Symbole und Atomgewichte. — Es sind, wie bereits gesagt wurde, siebzig Elementarsubstanzen bekannt, allein nur wenige derselben nehmen an der Zusammensetzung von häufiger vorkommenden Körpern einen

hervorragenden Anteil. Man hat berechnet, dass die feste Erdrinde annähernd die durch folgende Tabelle ausgedrückte Zusammensetzung hat:

Sauerstoff . .	44—48%	Calcium . . .	1—7%
Silicium . . .	22—36%	Magnesium . .	1—3%
Aluminium . .	6—10%	Natrium . . .	2—3%
Eisen	2—10%	Kalium	2—3%.

Einen relativ noch höheren Sauerstoffgehalt als die feste Erdrinde hat das Wasser. Acht Neuntel vom Gewicht des Wassers sind Sauerstoff. Vom Gewicht der Luft ist ein Fünftel Sauerstoff. Kohlenstoff ist das Hauptelement, welches an der Zusammensetzung der lebenden Wesen teilnimmt. Ausser ihm sind Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff wesentliche Bestandteile tierischer und pflanzlicher Substanzen. Stickstoff bildet ungefähr vier Fünftel der Luft.

Um das Resultat chemischer Prozesse auszudrücken, ist es zweckmässig, die Elemente und ihre Verbindungen durch abgekürzte Symbole zu bezeichnen. So bezeichnet man den Sauerstoff einfach mit O, den Wasserstoff mit H, den Stickstoff mit N u. s. w. Diese Symbole werden benutzt, um die chemischen Vorgänge auszudrücken, welche stattfinden, wenn verschiedene Substanzen aufeinander einwirken. Sehr häufig dient der Anfangsbuchstabe des Elementes als Symbol. Wenn die Namen mehrerer Elemente mit demselben Buchstaben anfangen, so wird zur Unterscheidung noch ein weiterer Buchstabe des Namens hinzugefügt. So ist z. B. B das Symbol für Bor, Ba für Barium und Bi für Wismut; C ist das Symbol für Kohlenstoff, Ca für Calcium, Cd für Kadmium, Ce für Cerium, Cl für Chlor, Cr für Chrom, Cs für Cäsium und Cu für Kupfer. In manchen Fällen ist das Symbol von dem lateinischen Namen des Elementes abgeleitet, z. B. Fe, das Symbol des Eisens, vom lateinischen *ferrum*, Cu, das Symbol des Kupfers, von *cuprum*, Hg, das Symbol des Quecksilbers, von *hydrargyrum*, u. s. w.

Die Namen selbst sind in sehr verschiedener Weise gebildet. Chlor ist vom griechischen χλωρὸς abgeleitet, welches gelblichgrün, die Farbe des Chlors, bedeutet. Brom ist von βρῶμος, Gestank, abgeleitet und soll den starken Geruch des Elementes andeuten. Hydrogenium, der Name für Wasserstoff, ist von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge, abgeleitet, bedeutet also, dass das Element Bestandteil des Wassers ist. In ähnlicher Weise ist Nitrogenium, der Name für Stickstoff, von νίτρον, Salpeter, und γεννάω, ich erzeuge, abgeleitet. Der Name bedeutet, dass der Stickstoff ein Bestandteil des Salpeters ist. Manche Elemente sind nach dem Lande, in welchem sie entdeckt worden sind, benannt worden, so das in Frankreich entdeckte Gallium, das in Schweden entdeckte Scandium und das in Deutschland entdeckte Germanium. Tantal wurde so benannt, weil die Isolierung desselben, als es entdeckt worden war, mit grossen Schwierigkeiten verbunden war.

In der folgenden Tabelle sind die Namen aller jetzt bekannten Elementarsubstanzen nebst ihren Symbolen und Atomgewichten zusammengestellt. Die Namen derjenigen, welche am weitesten verbreitet sind und bei weitem den grössten Teil der Erdrinde zusammensetzen, sind fett, die Namen der seltenen Elemente sind kursiv gedruckt.

Element.	Symbol.	Atomgewicht.	Element.	Symbol.	Atomgewicht.
Aluminium	Al	27.04	*Cäsium*	Cs	132.7
Antimon	Sb	119.6	**Calcium**	Ca	39.91
Arsen	As	74.9	*Cer*	Ce	141.2
Barium	Ba	136.7	**Chlor**	Cl	35.37
Beryllium	Be	9.08	Chrom	Cr	52.45
Blei	Pb	206.4	*Didym*	Di	142.1
Bor	B	10.9	**Eisen**	Fe	55.88
Brom	Br	79.76	*Erbium*	E	166

Element.	Symbol.	Atom-gewicht.	Element.	Symbol.	Atom-gewicht.
Fluor	F	19.06	*Rubidium*	Rb	85.2
Gallium	Ga	69.9	*Ruthenium*	Ru	103.5
Germanium	Ge	73.32	**Sauerstoff**	O	15.96
Gold	Au	196.7	*Scandium*	Sc	43.97
Indium	In	113.4	Schwefel	S	31.98
Iridium	Ir	192.5	*Selen*	Se	78.87
Jod	J	126.54	Silber	Ag	107.66
Kadmium	Cd	111.7	**Silicium**	Si	28
Kalium	K	39.01	**Stickstoff**	N	14.01
Kobalt	Co	58.6	Strontium	Sr	87.3
Kohlenstoff	C	11.97	*Tantal*	Ta	182
Kupfer	Cu	63.18	*Tellur*	Te	125
Lanthan	La	138	*Thallium*	Tl	203.7
Lithium	Li	7.01	*Thorium*	Th	232
Magnesium	Mg	23.94	Titan	Ti	48
Mangan	Mn	54.8	Uran	U	239.8
Molybdän	Mo	95.9	Vanadin	V	51.1
Natrium	Na	23	**Wasserstoff**	H	1
Nickel	Ni	58.6	Wismut	Bi	207.3
Niobium	Nb	93.7	Wolfram	W	183.6
Osmium	Os	191	*Ytterbium*	Yt	172.6
Palladium	Pd	106.2	Yttrium	Y	88.9
Phosphor	P	30.96	Zink	Zn	65.1
Platin	Pt	194.3	Zinn	Sn	117.4
Quecksilber	Hg	199.8	Zirkonium	Zr	90.4
Rhodium	Rh	104.1			

Die Symbole der Elemente bezeichnen nicht nur die Namen, sondern auch relative Gewichtsmengen. So bedeutet O 15.96 Gewichtsteile Sauerstoff, N 14.01 Gewichtsteile Stickstoff. Da Wasserstoff mit der kleinsten relativen Gewichtsmenge in Verbindung tritt, so bildet er die Basis des Systems, oder H bedeutet 1 Gewichtsteil Wasserstoff. Das

Symbol O bedeutet also, dass die durch es bezeichnete Menge Materie 15.96mal so gross ist, als die durch das Symbol H bezeichnete Menge. Die durch N bezeichnete Menge Materie ist 14.01mal so gross, als die durch das Symbol H bezeichnete, u. s. w. Die Zahlen bedeuten keine absoluten, sondern relative Massen. Bei der Bestimmung der Verbindungsgewichte der Elemente sind bedeutende Schwierigkeiten zu überwinden, und von einigen Zahlen der Tabelle ist es sehr zweifelhaft, ob sie genau sind. Von denjenigen Elementen dagegen, mit denen wir uns am häufigsten zu beschäftigen haben, sind die Verbindungsgewichte sehr sorgfältig bestimmt worden. Auf diesem Gebiet wird fortwährend gearbeitet, und unsere Kenntnis der Verbindungsgewichte wird von Jahr zu Jahr vollkommener.

Symbole der Verbindungen. — Da sich die Elemente im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher Multipla derselben verbinden, so lässt sich die Zusammensetzung von Verbindungen sehr einfach mit Hilfe der Symbole ausdrücken. Wasserstoff und Chlor verbinden sich z. B. im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte zu Chlorwasserstoff. Die Verbindung wird durch das Symbol HCl bezeichnet, welches ausdrückt, dass die Verbindung Wasserstoff und Chlor im Verhältnis von 35.37 Gewichtsteilen Chlor zu 1 Gewichtsteil Wasserstoff enthält. Das Symbol ZnO bedeutet eine chemische Verbindung, die aus 65.1 Teilen Zink und 15.96 Teilen Sauerstoff besteht. HCN bedeutet eine Verbindung, die 1 Teil Wasserstoff, 11.97 Teile Kohlenstoff und 14.01 Teile Stickstoff enthält. Werden, wie in diesen Beispielen, die Symbole der Elemente ohne weitere Verbindungszeichen neben einander geschrieben, so bedeutet das resultierende Symbol, dass die Elemente chemisch miteinander verbunden sind. Die Elemente können sich aber, wie gesagt wurde, in mehr als einem Verhältnis verbinden. In der einen der

beiden Verbindungen von Kohlenstoff und Sauerstoff sind die Elemente im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte verbunden. Diese Verbindung wird durch das Symbol CO bezeichnet. In der anderen Verbindung sind die Elemente im Verhältnis des doppelten Verbindungsgewichtes des Sauerstoffs zum einfachen Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs verbunden. Diese Verbindung wird durch das Symbol CO_2 bezeichnet. Die bereits erwähnten drei Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel werden durch die Symbole FeS, Fe_2S_3 und FeS_2 bezeichnet. Das erste dieser Symbole bedeutet eine Verbindung, in welcher die Elemente im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte, d. h. im Verhältnis von 55.88 Teilen Eisen zu 31.98 Teilen Schwefel verbunden sind. Das zweite Symbol bedeutet eine Verbindung, in welcher die Elemente im Verhältnis des doppelten Verbindungsgewichtes des Eisens ($2 \times 55.98 = 111.96$ Teile) zum dreifachen Verbindungsgewicht des Schwefels ($3 \times 31.98 = 95.94$ Teile) verbunden sind. Das dritte Symbol endlich bedeutet eine Verbindung, in welcher die Elemente im Verhältnis des Verbindungsgewichtes des Eisens (55.88 Teile) zum doppelten Verbindungsgewicht des Schwefels ($2 \times 31.98 = 63.96$ Teile) verbunden sind. Die oben erwähnten vier Verbindungen von Kalium, Chlor und Sauerstoff werden durch die Symbole $KClO$, $KClO_2$, $KClO_3$ und $KClO_4$ bezeichnet. Die Bedeutung derselben bedarf keiner weiteren Erklärung. Alle chemischen Verbindungen lassen sich durch derartige Symbole ausdrücken, und dieselben geben nicht nur an, welche Elemente in den Verbindungen enthalten sind, sondern auch, in welchen Gewichtsverhältnissen sie miteinander verbunden sind. Sie drücken Thatsachen aus, die durch den Versuch ermittelt worden sind. Wenn wir das wirkliche Gewicht *eines* Bestandteils einer Verbindung kennen, so können wir mit Hilfe des Symbols die wirklichen Gewichte der übrigen Bestandteile, sowie das Gewicht der Verbindung selbst berechnen. Wenn wir z. B. die wirk-

liche Menge Chlor kennen, die in einer gewissen Menge Kaliumchlorat, $KClO_3$ enthalten ist, so können wir berechnen, wieviel Kalium und wieviel Sauerstoff in derselben Menge enthalten ist, und ebenso können wir die Menge des Kaliumchlorats selbst berechnen. Wir wollen z. B. annehmen, in einer gewissen Menge Kaliumchlorat seien 25 g Chlor enthalten, und man wolle wissen, wieviel Kalium und wieviel Sauerstoff in derselben Menge enthalten ist und welches die Menge des Kaliumchlorats selbst ist. Wir wissen, dass die Verbindung $KClO_3$ aus 39.03 Teilen Kalium, 35.37 Teilen Chlor und 3×15.96 oder 47.88 Teilen Sauerstoff besteht, so dass die ganze Formel 122.28 Gewichtsteile bedeutet. Durch Auflösung der folgenden Proportionen erhält man die gewünschten Mengen des Kaliums, des Sauerstoffs und des Kaliumchlorats:

35.37 : 25 = 35.03 : Gewicht des Kaliums;
35.37 : 25 = 47.88 : » » Sauerstoffs;
35.37 : 25 = 122.28 : » » Kaliumchlorats.

Chemische Gleichungen. — Es ist wünschenswert, auch die chemischen Prozesse mit Hilfe der Symbole für die Elemente und die Verbindungen zum Ausdruck zu bringen. Man nennt eine chemische Verwandlung gewöhnlich eine chemische Reaktion, und es gibt drei verschiedene Arten von Reaktionen.

(1.) Zwei oder mehr Elemente oder Verbindungen vereinigen sich direkt zu einem einzigen Produkt. Man nennt diesen Vorgang eine chemische *Vereinigung*. Wenn z. B. Quecksilber eine Zeit lang an der Luft im Sieden erhalten wird, so bedeckt es sich mit einer Schicht einer roten Substanz, die aus Quecksilber und Sauerstoff dem Symbol HgO entsprechend zusammengesetzt ist. Magnesium verbrennt in der Luft zu MgO. Chlorwasserstoffsäure verbindet sich direkt mit Ammoniak, NH_3, zu Ammoniumchlorid, NH_4Cl.

Wasser vereinigt sich direkt mit gebranntem Kalk oder Calciumoxyd, CaO, zu gelöschtem Kalk oder Calciumhydroxyd, CaO_2H_2. Um diese Vorgänge auszudrücken, schreibt man die Symbole der aufeinander einwirkenden Substanzen nieder und verbindet dieselben durch das Zeichen der Addition und verbindet das Ganze durch das Zeichen der Gleichheit mit dem Symbol für das entstehende Produkt. Die genannten Reaktionen werden demnach durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Hg + O = HgO;$$
$$Mg + O = MgO;$$
$$HCl + NH_3 = NH_4Cl;$$
$$H_2O + CaO = CaO_2H_2.$$

Man liest eine solche Gleichung am besten in folgender Weise: »Quecksilber vereinigt sich mit Sauerstoff zu Quecksilberoxyd« u. s. w. Die Gleichung drückt aber ausser dieser Thatsache die genauen Beziehungen aus, welche zwischen den Mengen der Elemente und der Verbindung stattfinden, die an der Reaktion teilnehmen.

(2.) Die zweite chemische Reaktion ist die *Zersetzung* oder Zerlegung zusammengesetzter Substanzen in einfachere Bestandteile, also das Gegenteil der Vereinigung. Beispiele sind die durch Wärme bewirkte Zerlegung des Quecksilberoxyds in Quecksilber und Sauerstoff, des Kaliumchlorats in Kaliumchlorid und Sauerstoff, die durch den elektrischen Strom bewirkte Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, die durch Wärme bewirkte Zerlegung des Calciumkarbonats oder Kalksteins, $CaCO_3$, in gebrannten Kalk oder Calciumoxyd, CaO, und Kohlendioxyd, CO_2. Diese Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$HgO = Hg + O;$$
$$KClO_3 = KCl + 3O;$$
$$H_2O = 2H + O;$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

(3.) Die dritte chemische Reaktion besteht darin, dass ein Element und eine Verbindung so aufeinander einwirken, dass ein anderes Element und eine andere Verbindung entsteht, oder dass aus zwei oder mehr als zwei Verbindungen zwei oder mehr als zwei neue Verbindungen entstehen. Den ersteren Vorgang bezeichnet man als eine Zersetzung durch *einfache*, den zweiten als eine Zersetzung durch *doppelte Wahlverwandtschaft*. Zur Erläuterung mögen die folgenden Beispiele dienen. Durch Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure entsteht Zinksulfat und Wasserstoff; durch Einwirkung von Schwefelsäure, H_2SO_4, auf Kaliumnitrat, KNO_3, entsteht Kaliumsulfat, K_2SO_4, und Salpetersäure, HNO_3; durch Einwirkung von Salpetersäure, HNO_3, auf Natriumkarbonat, Na_2CO_3, entsteht Natriumnitrat, $NaNO_3$, Kohlendioxyd, CO_2, und Wasser, H_2O. Diese chemischen Prozesse werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + 2H;$$
$$H_2SO_4 + 2KNO_3 = K_2SO_4 + 2HNO_3;$$
$$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O.$$

In den Ausdrücken $2KNO_3$, $2HNO_3$, $2NaNO_3$ und $2HCl$ bedeuten die grossen Ziffern vor dem Symbol der Verbindungen, dass die durch das Symbol dargestellten Mengen der Verbindungen mit der betreffenden Zahl zu multiplizieren sind. HCl z. B. bedeutet $1 + 35.37 = 36.37$ Teile Chlorwasserstoff, 2HCl dagegen $2(1 + 35.37) = 72.74$ Teile; 3HCl bedeutet $3(1 + 35.37) = 109.11$ Teile, u. s. w.

Methode des chemischen Studiums. — Um das Gebiet der Chemie in erschöpfender Weise zu durchforschen, müssten wir untersuchen, welche Wirkung die sämtlichen Elemente unter allen möglichen Umständen aufeinander ausüben, und ebenso, welche Wirkung die sämtlichen Verbindungen aufeinander und auf die Elemente unter allen möglichen Umständen aufeinander ausüben. Das zu durchfor-

schende Gebiet würde also nahezu unbegrenzt sein. Wenn daher die Thatsachen nicht untereinander in Zusammenhang ständen, wenn wir in jedem einzelnen Falle bei dem Studium einer Reaktion etwas von allen anderen Reaktionen verschiedenes erwarten müssten, so würde das Problem praktisch unausführbar sein. Man kennt aber glücklicherweise eine grosse Menge allgemeiner Thatsachen, und zwischen zahlreichen Reaktionen, die auf den ersten Blick in gar keiner Beziehung zu einander zu stehen scheinen, hat man durch sorgfältiges Studium einen Zusammenhang erkannt. Hierdurch wird das Studium bedeutend vereinfacht und interessant gemacht. Wir müssen die Thatsachen in einer möglichst systematischen Weise studieren und stets darauf bedacht sein, allgemeine Beziehungen zu entdecken. Jede neue Reaktion muss mit anderen, bereits studierten verglichen werden. Auf diese Weise wird sich das Dunkel aufhellen und der Gegenstand nach und nach klar werden. Man würde das Studium der Chemie am einfachsten mit der Betrachtung der Elemente beginnen, allein dieser Gang des Studiums wird durch den Umstand erschwert, dass wir die Elemente nicht leicht gewinnen können, ohne Substanzen zu benutzen, welche wir noch nicht studiert haben, und ohne Prozesse anzuwenden, die uns noch unverständlich sind. Es gibt jedoch zwei Elemente, die in der Natur in ungeheueren Mengen vorkommen und die sehr leicht im unverbundenen Zustand erhalten werden können, Sauerstoff und Wasserstoff. Da das chemische Verhalten derselben von grosser Wichtigkeit und sehr geeignet ist, einen Einblick in die Natur der chemischen Prozesse im allgemeinen zu gewähren, so empfiehlt es sich, das Studium der chemischen Erscheinungen mit der Betrachtung dieser beiden Elemente zu beginnen. Wenn wir uns mit den wichtigsten Thatsachen bekannt machen, die bei diesen beiden Elementen in Betracht kommen, so lernen wir vieles, was für das Verständnis anderer che-

mischer Erscheinungen von Wichtigkeit ist. Wir werden so die Methode des chemischen Studiums kennen lernen und uns auf einen systematischen Gang dieses Studiums vorbereiten.

Sekundäre Erscheinungen bei chemischen Prozessen. — Jeder chemische Vorgang ist von anderen Vorgängen begleitet, und wenn wir die Erscheinung vollständig kennen lernen wollen, so müssen wir auch diese Vorgänge studieren. Wenn z. B. Schwefelsäure auf Zink einwirkt, so wird der chemische Vorgang sowohl qualitativ als quantitativ ausgedrückt durch die Gleichung

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H.$$

Bei dem Studium der Reaktion handelt es sich zuerst um die Natur der gebildeten Substanzen, sowie um die Beziehungen zwischen den aufeinander einwirkenden Substanzen und den Produkten. Soweit die Untersuchung diese Fragen betrifft, kann sie als rein chemische bezeichnet werden. Wir können aber durch sorgfältige Beobachtung noch viel mehr über die Reaktion lernen. Wir müssen zunächst den Umstand in Betracht ziehen, dass ein fester und ein flüssiger Körper aufeinander einwirken und dass durch diese Einwirkung ein fester und ein gasförmiger Körper entsteht. Hier bietet sich von selbst die Frage, ob dieser Uebergang in den gasförmigen Zustand einen Einfluss auf die Reaktion ausübt oder nicht. Sodann wird man bemerken, dass der chemische Vorgang von einer bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet ist, und es fragt sich, ob die auftretende Wärmemenge für bestimmte Mengen der Substanzen eine bestimmte ist, und wenn dies der Fall ist, welche Beziehungen zwischen diesen Mengen stattfinden. Es gibt noch andere Erscheinungen, die bei einem erschöpfenden Studium der chemischen Reaktionen berücksichtigt werden müssen, dieselben sind jedoch bis jetzt noch nicht eingehend studiert worden, und wir wissen daher

verhältnismässig wenig über dieselben. Im Laufe der letzten Jahre hat man in dem Studium der Wärmeerscheinungen, von denen die chemischen Prozesse begleitet werden, bedeutende Fortschritte gemacht. Man hat gefunden, dass mit jedem chemischen Prozess eine Entwickelung oder eine Absorption von Wärme verbunden ist und dass für bestimmte Mengen derselben Substanzen unter denselben Umständen dieselbe Wärmemenge entwickelt oder absorbiert wird. Das spezielle Studium dieser mit den chemischen Prozessen verbundenen Wärmeerscheinungen wird als *Thermochemie* bezeichnet. Die Betrachtung der Thatsachen und Gesetze der Thermochemie erleichtert das Studium der chemischen Reaktion, und es soll deshalb in diesem Buche dem Gegenstand einige Aufmerksamkeit zugewendet werden.

ZWEITES KAPITEL.

Sauerstoff.

Geschichtliches. — Die älteren Chemiker betrachteten die Luft als eine einfache Substanz, allein durch die Versuche von Priestley (1774) und Scheele (1775) wurde nachgewiesen, dass die Luft zwei verschiedene Gase enthält, von denen nur das eine die Verbrennung zu unterhalten vermag. Beide Chemiker führten unabhängig von einander den Beweis, dass Sauerstoff eine besondere Substanz ist. Die Entdeckung des Sauerstoffs war von grosser Bedeutung für die Arbeiten Lavoisier's über die Verbrennung. Er gab dem Gas den Namen Oxygenium *(oxygène)*, weil er annahm, es sei wesentlicher Bestandteil aller derjenigen chemischen Verbindungen, die als Säuren bezeichnet werden. Das Wort Oxygenium ist vom griechischen ὀξὺς, sauer, und γεννάω, ich erzeuge, abgeleitet. Man hat indessen später gefunden, dass es ausser dem Sauerstoff noch andere Substanzen gibt, die den Verbindungen, an deren Zusammensetzung sie beteiligt sind, die Eigenschaft von Säuren verleihen, so dass der Name Oxygenium jetzt nicht mehr ganz bezeichnend ist.

Vorkommen. — Der Sauerstoff ist von allen Elementen, aus denen der Erdkörper zusammengesetzt ist, das verbreitetste und in grösster Menge vorkommende. Er bildet, wie bereits erwähnt wurde, 44 bis 48 Prozent der festen Erdrinde, acht Neuntel des Wassers und ungefähr ein Fünftel der Luft. Mit Kohlenstoff und Wasserstoff oder mit Kohlen-

stoff, Wasserstoff und Stickstoff verbunden, kommt er in den Substanzen vor, aus denen die lebenden Wesen, die pflanzlichen ebenso wie die tierischen, zusammengesetzt sind. Ausserdem ist er Bestandteil der meisten künstlich dargestellten chemischen Produkte.

Darstellung. — Trotz des reichlichen Vorkommens lässt sich der Sauerstoff aus den meisten seiner Verbindungen nicht leicht im freien oder unverbundenen Zustand erhalten. Da er acht Neuntel des Wassers bildet und das Wasser nur aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so liegt es sehr nahe, ihn durch Zersetzung des Wassers zu gewinnen. Dies lässt sich ohne erhebliche Schwierigkeiten vermittelst eines elektrischen Stroms bewirken und man erhält auf diese Weise sowohl den Sauerstoff, als auch den Wasserstoff. Man bedient sich jedoch dieser Methode gewöhnlich nicht, weil sie kostspieliger und umständlicher ist, als andere Methoden. In der Luft sind die beiden Gase Stickstoff und Sauerstoff im Verhältnis von 1 Volum Sauerstoff zu 4 Volumen Stickstoff gemischt. Wie das Wasser, so enthält also auch die Luft einen ungeheueren Vorrat von Sauerstoff, allein auch hier ist die Isolierung des Sauerstoffs mit Schwierigkeiten verbunden. Die Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff lässt sich jedoch ausführen, und es soll jetzt ein Verfahren in Gebrauch sein, durch welches der Sauerstoff im Grossen aus der Luft dargestellt wird. Das Verfahren stützt sich darauf, dass Bariumoxyd, BaO, wenn es in einem Luftstrom erhitzt wird, Sauerstoff aufnimmt und in Bariumdioxyd, BaO_2, übergeht, während das Dioxyd, wenn es über 400° C erhitzt wird, wieder in das Oxyd, BaO, und Sauerstoff zerfällt, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$$BaO_2 = BaO + O.$$

Auf diese Weise kann der Sauerstoff der Luft entzogen und im freien Zustand erhalten werden.

Von den natürlichen Substanzen, die zur Darstellung des Sauerstoffs benutzt werden können, ist die wichtigste das Mangandioxyd oder der Pyrolusit, MnO_2. Wenn derselbe auf eine verhältnismässig hohe Temperatur erhitzt wird, so gibt er einen Teil des Sauerstoffs ab. Die stattfindende Zersetzung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O.$$

Man erhält also auf diese Weise nur ein Drittel des im Dioxyd enthaltenen Sauerstoffs im freien Zustand. Eine ähnliche Methode ist diejenige, deren sich Priestley bediente, als er den Sauerstoff entdeckte. Sie besteht einfach darin, dass man Quecksilberoxyd, HgO, erhitzt. Es zerfällt dabei in folgender Weise:

$$HgO = Hg + O.$$

Das sogenannte Kaliumchlorat, $KClO_3$, ist eine Substanz, die für verschiedene Zwecke im Grossen dargestellt wird und daher leicht zu beschaffen ist. Wenn es erhitzt wird, gibt es seinen sämtlichen Sauerstoff ab. Zunächst findet die durch die folgende Gleichung ausgedrückte Zersetzung statt:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + 2O.$$

Die Produkte sind Kaliumperchlorat, $KClO_4$, Kaliumchlorid, KCl, und Sauerstoff. In diesem ersten Stadium der Zersetzung wird ein Drittel des Sauerstoffs abgegeben. Dieser Teil der Zersetzung findet leicht und bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur statt. Wenn dann die Temperatur noch beträchtlich gesteigert wird, so wird noch mehr Sauerstoff frei, indem die folgende Zersetzung stattfindet:

$$KClO_4 = KCl + 4O.$$

Das Endresultat lässt sich daher einfach durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$KClO_3 = KCl + 3O.$$

Das Verfahren, nach welchem man den Sauerstoff im Laboratorium am zweckmässigsten darstellt, besteht darin, dass man gleiche Mengen Kaliumchlorat und grob gepul-

vertes Mangandioxyd mischt und das Gemisch erhitzt. Das Gemisch gibt unter dem Einfluss der Wärme sehr leicht Sauerstoff ab. Wenn Kaliumchlorat allein zersetzt werden soll, muss es auf eine Temperatur von mehr als 350° C erhitzt werden. Wenn es dagegen mit Mangandioxyd vermischt ist, so findet die Zersetzung bereits bei ungefähr 200° C statt. Das Mangandioxyd verliert unter diesen Umständen von seinem Sauerstoff nichts. Auch durch andere Substanzen, z. B. Eisenoxyd, Kupferoxyd, lässt sich dieselbe Wirkung hervorbringen. Die Wirkung dieser Substanzen ist noch nicht genügend aufgeklärt. Man vermutet, dass sie die Zersetzung dadurch erleichtern, dass sie die Wärme durch die Masse leiten. Nach einer anderen Annahme gibt das Kaliumchlorat bei einer niedrigen Temperatur Sauerstoff an das Mangandioxyd ab und es entsteht so eine Verbindung von Mangan mit Sauerstoff, die selbst wieder einen Teil ihres Sauerstoffs sehr leicht abgibt.

Physikalische Eigenschaften. — Der Sauerstoff ist ein farbloses, geschmackloses und geruchloses Gas. In Wasser ist er nur wenig löslich. 100 Volume Wasser lösen bei 0° nur 4.1 Volume Sauerstoff. Er ist etwas schwerer als Luft. Sein spezifisches Gewicht ist 1.10563; 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.4298 g, während 1 Liter Luft 1.2932 g wiegt. Die spezifischen Gewichte der gasförmigen Elemente und Verbindungen bezieht man gewöhnlich nicht auf Luft, sondern auf Wasserstoff. Während das spezifische Gewicht des Sauerstoffs auf Luft bezogen 1.10563 ist, ist es auf Wasserstoff bezogen 15.96, d. h. ein gegebenes Volum Sauerstoff ist 15.96mal so schwer als ein gleiches Volum Wasserstoff unter denselben Umständen. Bei einem Druck von 470 Atmosphären und einer Temperatur von —130° verwandelt er sich in eine Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht 0.978 ist.

Chemische Eigenschaften. — Bei gewöhnlicher Tem-

peratur wirkt der Sauerstoff auf andere Substanzen nicht leicht ein, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man verschiedenartige Substanzen in das Gas bringt, ohne sie zu erwärmen. Wenn dieselben längere Zeit mit dem Sauerstoff in Berührung bleiben, so wird man in manchen Fällen eine Veränderung bemerken, dieselbe vollzieht sich jedoch im allgemeinen, wenn die Temperatur nicht gesteigert wird, sehr langsam. Bei höheren Temperaturen, die für verschiedene Substanzen verschieden sind, verbindet er sich mit allen Elementen mit Ausnahme des Fluors, und ebenso wirkt er auf zahlreiche Verbindungen ein. Der Vorgang ist gewöhnlich von einer Entwickelung von Wärme und Licht begleitet, und wird in diesem Falle Verbrennung genannt. Besonders schöne Verbrennungserscheinungen beobachtet man, wenn man Schwefel, Holzkohle, Phosphor und Eisen, das letztere in Gestalt einer Uhrfeder, erwärmt und dann in Gefässe, die Sauerstoff enthalten, eintaucht. Die Erscheinungen, welche man beobachtet, beweisen, dass ein chemischer Prozess stattfindet, allein es ergibt sich aus ihnen nicht, welches das Produkt desselben ist. In allen Fällen findet eine Entwickelung von Licht und Wärme statt, und die in den Sauerstoff eingetauchten Substanzen werden in Substanzen anderer Art verwandelt. Der Phosphor verbrennt mit ausserordentlich stark leuchtender Flamme, Kohle und Schwefel dagegen nur mit schwach leuchtender Flamme. In dem Gefäss, in welchem das Eisen verbrennt, schlägt sich eine rötlichbraune Substanz nieder, dasjenige, in welchem der Phosphor verbrennt, füllt sich mit einem dicken weissen Rauch an, der sich zunächst an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes in Gestalt eines weissen Pulvers von schneeartigem Ansehen niedersetzt. Steht derselbe einige Zeit über Wasser, so verschwindet er und das Wasser enthält dann eine Substanz gelöst. Ein eingehendes Studium der genannten Reaktionen hat zu dem Ergebnis geführt, dass dieselben in der

chemischen Vereinigung der brennenden Substanzen mit Sauerstoff bestehen. Das Licht und die Wärme sind Wirkungen des chemischen Vorgangs. Die Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

Verbrennung von	Schwefel:	$S + 2O = SO_2$;
» »	Kohle:	$C + 2O = CO_2$;
» »	Eisen:	$3Fe + 4O = Fe_3O_4$;
» »	Phosphor:	$2P + 5O = P_2O_5$.

Die Produkte sind Schwefeldioxyd, SO_2, ein farbloses stechend riechendes Gas, Kohlendioxyd, CO_2, ein farbloses Gas, Eisenoxydoxydul oder magnetisches Eisenoxyd, Fe_3O_4, eine rötlichbraune Substanz, und Phosphorpentoxyd, P_2O_5, eine weisse, in Wasser lösliche feste Substanz.

Verbrennung in der Luft und Verbrennung im Sauerstoff. — Die Verbrennung im Sauerstoff hat mit der Verbrennung in der Luft eine grosse Aehnlichkeit, so dass sich ganz von selbst die Frage bietet, ob in beiden Fällen genau derselbe Vorgang stattfindet. Um diese Frage zu beantworten, müssen wir dieselben Substanzen im reinen Sauerstoff und in der Luft verbrennen und untersuchen, ob in beiden Fällen dieselben Produkte entstehen, und ob vielleicht ausserdem noch etwas entsteht. Wenn wir diese Vergleichung in irgend einem Falle ausführten, so würden wir finden, dass bei der Verbrennung einer Substanz immer genau dasselbe Produkt entsteht, einerlei ob sie im reinen Sauerstoff oder in der Luft verbrennt. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass die Luft Sauerstoff enthält. Substanzen brennen jedoch in der Luft nicht so leicht wie im Sauerstoff, und manche, die im Sauerstoff brennen, brennen nicht in der Luft. Dies hat seinen Grund darin, dass ungefähr nur ein Fünftel vom Volum der Luft Sauerstoff ist, während die übrigen vier Fünftel zum grössten Teil aus dem äusserst inaktiven Element Stickstoff besteht, welcher an dem Verbrennungsprozess nicht teilnimmt.

Phlogistontheorie. — Das Feuer in seinen mannigfaltigen Formen ist eine der am längsten bekannten chemischen Erscheinungen. Seit den ältesten Zeiten hat sie die Aufmerksamkeit des Menschen auf sich gezogen und ist der Gegenstand des spekulativen und experimentellen Studiums gewesen. Das Feuer war, wie bereits erwähnt wurde, eine von den Elementarsubstanzen des Aristoteles. Die erste vollständige Theorie, welche alle Fälle von Verbrennung umfasste, war die von Stahl aufgestellte sogenannte *Phlogistontheorie.* Nach dieser Theorie enthält jede brennbare Substanz einen eigentümlichen Bestandteil, das sogenannte Phlogiston, welches während des Verbrennungsprozesses entweicht. Es wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass manche Substanzen bei der Verbrennung schwerer werden oder, besser gesagt, dass die Verbrennungsprodukte mehr wiegen als die verbrannte Substanz.

Dass dies bei der Verbrennung von Zink der Fall ist, lässt sich dadurch nachweisen, dass man einige Drehspäne des Metalls wiegt und dann verbrennt. Das Metall verwandelt sich bei der Verbrennung fast vollständig in ein weisses Pulver und dieses wiegt mehr als das verbrannte Zink.

Stellt man auf die eine Schale einer Wage eine gewöhnliche Kerze und hängt unmittelbar über derselben ein an beiden Enden offenes, mit grossen Stücken Natriumhydroxyd oder Aetznatron angefülltes Glasgefäss so auf, dass der Rauch der brennenden Kerze durch das Gefäss steigen muss, stellt dann durch Auflegen von Gewichten auf die andere Wagschale das Gleichgewicht her und zündet die Kerze an, so wird man finden, dass die Schale, auf welcher die brennende Kerze steht, nach und nach schwerer wird. Die Erscheinung erklärt sich einfach dadurch, dass die durch die Verbrennung der Kerze entstehenden Gase von dem Aetznatron zurückgehalten werden, und dass diese Gase mehr wiegen, als die Kerze, durch deren Verbrennung sie entstehen.

Derartige Thatsachen waren bereits zur Zeit der Phlogistontheorie bekannt, allein die Chemiker legten denselben, wie es scheint, keine grosse Bedeutung bei. Jedenfalls waren sie nicht imstande, dieselben in befriedigender Weise zu erklären. Die richtige Erklärung wurde von Lavoisier gegeben.

Lavoisier's Erklärung der Verbrennung. — Als Lavoisier seine Arbeit begann, war der Sauerstoff noch nicht bekannt, er wurde aber bald nachher entdeckt, und diese Entdeckung war für die Erklärung des Verbrennungsprozesses von der grössten Wichtigkeit. Lavoisier zeigte, dass, wenn eine Substanz in Sauerstoff oder in Luft verbrannt wird, ein Teil des Gases verbraucht wird. Er bestimmte dann das Gewicht der verbrannten Substanz, des verbrauchten Sauerstoffs und des gebildeten Verbrennungsproduktes und fand, dass die folgende Beziehung stattfindet:

Gewicht der verbrannten Substanz + Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs = Gewicht des Verbrennungsproduktes.

Nachdem Lavoisier für eine Anzahl von Fällen die Richtigkeit dieser Beziehung nachgewiesen hatte, ergab sich der Schluss, dass der Verbrennungsprozess in der chemischen Vereinigung der brennenden Substanz mit dem Sauerstoff besteht. Das hypothetische Phlogiston hatte hiemit seine Rolle in der Chemie ausgespielt.

Verbrennung. — Unter Verbrennung im weitesten Sinne des Wortes versteht man jeden chemischen Prozess, welcher von Licht- und Wärmeentwickelung begleitet ist. Unter Verbrennung im engeren Sinne versteht man die Vereinigung von Substanzen mit Sauerstoff, insofern dieselbe unter Entwickelung von Licht und Wärme in der Luft stattfindet. Substanzen, welche das Vermögen haben, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, heissen *brennbar*, Substanzen, welche dieses

Vermögen nicht haben, *nicht brennbar* oder *unverbrennlich*. Die meisten Elemente verbinden sich unter geeigneten Bedingungen mit Sauerstoff und sind also brennbar. Die meisten Verbindungen des Sauerstoffs mit brennbaren Substanzen sind nicht brennbar. Schwefeldioxyd z. B., Kohlendioxyd, magnetisches Eisenoxyd und Phosphorpentoxyd, die Substanzen, welche bei der Verbrennung von Schwefel, Kohle, Eisen und Phosphor in Sauerstoff entstehen, sind nicht brennbar. Dieselben enthalten Sauerstoff und können sich nicht direkt mit noch mehr Sauerstoff vereinigen.

Entzündungstemperatur. — Wir haben gesehen, dass sich Substanzen in der Regel nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff verbinden, sondern dass die Temperatur erhöht werden muss, um diese Vereinigung zu bewirken. Wenn dies nicht der Fall wäre, so würden offenbar sämtliche brennbare Substanzen, die in der Natur vorkommen, verbrennen, da die Luft wahrscheinlich den für diese Verbrennung erforderlichen Sauerstoff liefern würde. Manche Substanzen müssen auf eine hohe Temperatur erhitzt werden, damit sie sich mit Sauerstoff verbinden, während andere nur wenig erwärmt zu werden brauchen. Wenn wir ein Stück Phosphor, Schwefel und Kohle derselben allmählicher Temperatursteigerung unterwerfen würden, so würden wir bemerken, dass sich der Phosphor bereits bei einer ganz geringen Erhöhung der Temperatur entzündet. Dann würde sich bei weiterem Steigen der Temperatur der Schwefel und zuletzt die Kohle entzünden. Wenn wir diesen Versuch wiederholt ausführten, so würden wir finden, dass sich der Phosphor stets bei derselben Temperatur entzündet, ebenso der Schwefel und die Kohle. Jede brennbare Substanz hat ihre *Entzündungstemperatur*, d. h. es existiert eine bestimmte Temperatur, bei welcher sich die Substanz mit dem Sauerstoff verbindet. Unterhalb dieser Temperatur findet keine Ver-

einigung mit Sauerstoff statt. Wenn ein Stück Holz auf einmal durch die ganze Masse hindurch auf die Entzündungstemperatur erhitzt werden könnte, so würde es so schnell verbrennen als es den erforderlichen Sauerstoff aus der Luft entnehmen könnte. Allein die Verbrennung geht gewöhnlich nicht schnell vor sich, weil nur ein kleiner Teil des Holzes zu gleicher Zeit auf die Entzündungstemperatur erhitzt ist. Wenn man ein brennendes Stück Holz beobachtet, so bemerkt man, dass das Feuer so zu sagen an demselben langsam weiterkriecht. Der Grund dieses langsamen Fortschreitens ist leicht einzusehen. Nur diejenigen Teile des Holzes, welche an die brennende Stelle unmittelbar angrenzen, werden auf die Entzündungstemperatur erhitzt. Sie fangen Feuer, erwärmen wieder die benachbarten Holzteilchen und so schreitet das Feuer nach und nach die ganze Länge des Stabes entlang weiter.

Langsame Oxydation. — Die Vereinigung der Substanzen mit Sauerstoff kann auch langsam und ohne Entwickelung von Licht und Wärme vor sich gehen. Wenn man z. B. ein Stück Eisen an der feuchten Luft liegen lässt, so bedeckt es sich mit Rost. Der Rost ist eine ähnliche Substanz wie diejenige, welche bei der Verbrennung des Eisens in Sauerstoff entsteht. Beide Verbindungen entstehen durch Vereinigung von Eisen mit Sauerstoff. Magnesium verbrennt an der Luft zu einer weissen Verbindung, welche Sauerstoff enthält. In Sauerstoff verbrennt es mit erhöhtem Glanze, es bildet sich aber dabei dieselbe Verbindung wie bei der Verbrennung in Luft. Lässt man es einige Tage oder Wochen an der feuchten Luft liegen, so überzieht es sich mit einer Schicht von derselben weissen Substanz. Wenn man dieselbe abschabt und das Magnesium wieder an der Luft liegen lässt, so überzieht es sich von neuem mit einer Schicht der Sauerstoffverbindung. Dies kann so lange wiederholt wer-

den, bis das Magnesium vollständig in dieselbe Substanz verwandelt ist, welche sich bei der Verbrennung im Sauerstoff oder in der Luft bildet. Es liessen sich noch mehr Beispiele von langsamer Oxydation anführen, von denen einige, wie das Vermodern des Holzes, fortwährend in der Natur stattfinden. Eine der wichtigsten langsamen Oxydationen ist diejenige, welche sich in unserem Körper vollzieht. Die Nahrung, welche wir zu uns nehmen, erleidet nämlich eine grosse Anzahl von Veränderungen. Einige der als Nahrungsmittel dienenden Substanzen vereinigen sich mit Sauerstoff und erzeugen dadurch die zur Erhaltung unserer Körpertemperatur erforderliche Wärme. Dieser Oxydationsprozess vollzieht sich aber ohne Lichtentwickelung. Durch die Atmung nehmen wir grosse Mengen Sauerstoff in die Lungen auf. Derselbe wirkt auf verschiedene Substanzen, mit der er in Berührung kommt, ein, und oxydiert dieselben zu anderen Formen, die leicht ausgeschieden werden können. Bei der Besprechung des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen wird Näheres über den Atmungsprozess der Thiere und Pflanzen angeführt werden.

Verbrennungswärme. — Welches ist der Unterschied zwischen der Verbrennung im gewöhnlichen Sinne des Wortes und der langsamen Oxydation? Soweit sich dies bei einer flüchtigen Prüfung beurteilen lässt, besteht derselbe darin, dass bei der ersteren eine Entwickelung von Licht und viel Wärme stattfindet, während bei der letzteren augenscheinlich nur wenig Wärme und kein Licht entwickelt wird. Da nun die Ausstrahlung von Licht dadurch bedingt wird, dass der betreffende Körper auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so fragt es sich bloss, ob, beziehungsweise wie sich diejenige Wärmemenge, welche bei der Verbrennung einer Substanz abgegeben wird, von derjenigen unterscheidet, welche frei wird, wenn der Körper eine langsame Oxydation ohne Lichtentwickelung erleidet. Es ist durch Versuche nach-

gewiesen, dass zwischen diesen beiden Wärmemengen *kein Unterschied* ist. In dem einen Fall wird sämtliche Wärme in einer kurzen Zeit abgegeben, infolge dessen wird die Temperatur der Substanz bedeutend gesteigert und dieselbe strahlt Licht aus. In dem anderen Fall wird die Wärme im Laufe einer viel längeren Zeit langsam abgegeben, und daher erhöht sich die Temperatur der Substanz nicht, weil die umgebenden Substanzen die Wärme fast ebenso schnell ableiten, als sie erzeugt wird. Wenn wir aber die *Menge* der entwickelten Wärme messen würden, so würden wir finden, dass sie in beiden Fällen genau dieselbe ist.

Die bei einer chemischen Reaktion abgegebene oder absorbierte Wärme können wir dadurch messen, dass wir die Reaktion in einem sogenannten Kalorimeter vor sich gehen lassen, d. h. in einem Gefässe, welches so konstruiert ist, dass keine Wärme verloren geht und welches eine bekannte Gewichtsmenge Wasser enthält. Am Anfang und am Ende der Operation wird die Temperatur des Wassers bestimmt. Eine Wärmemenge bezeichnet man in der Regel dadurch, dass man die Anzahl von Grammen Wasser angibt, die durch sie um 1° C erwärmt werden. Die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ein Gramm Wasser um 1° C zu erwärmen, dient bei Wärmemessungen als Einheit und heisst *Kalorie*. Wenn man sagt, die bei einer Reaktion entwickelte Wärmemenge betrage 250 Kalorien (gewöhnlich abgekürzt 250 cal. oder 250 c geschrieben), so ist darunter diejenige Wärmemenge zu verstehen, welche die Temperatur von 250 g Wasser um 1° oder die Temperatur von 1 g Wasser um 250° erhöhen würde. Zuweilen ist es zweckmässig, eine grössere Einheit zu benutzen. Zu diesem Zwecke dient diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ein Kilogramm Wasser um 1° C zu erhöhen. Dies ist die sogenannte grosse Kalorie, die man zum Unterschied von der kleinen Kalorie abgekürzt mit Cal. bezeichnet. So bedeutet z. B. 250 Cal.

250 grosse Kalorien. Die grosse Kalorie ist gleich 1000 kleinen Kalorien.

Unter der Verbrennungswärme einer Substanz versteht man, um es zu wiederholen, die Wärmemenge, welche frei wird, wenn sich ein bestimmtes Gewicht der Substanz mit Sauerstoff verbindet. Um Verwirrung zu vermeiden, muss hinsichtlich des Gewichtes, auf welches sich derartige Wärmemessungen beziehen sollen, ein Uebereinkommen getroffen werden. Dasselbe kann ein Gramm oder ein beliebiges anderes Gewicht sein, allein für chemische Zwecke ist es am bequemsten, solche Gewichte zu benutzen, die den Verbindungsgewichten proportional sind. So versteht man unter der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn sich 11.97 g Kohlenstoff mit $2 \times 15.96 = 31.92$ g Sauerstoff verbinden. Die Verbrennungswärme des Schwefels ist diejenige Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn sich 31.98 g Schwefel mit $2 \times 15.96 = 31.92$ g Sauerstoff verbinden, u. s. w.

Nicht nur die Verbrennungswärme ist immer dieselbe, einerlei ob die Vereinigung mit Sauerstoff langsam oder schnell vor sich geht, sondern auch die bei irgend einer chemischen Reaktion entwickelte Wärmemenge ist stets dieselbe und eine chemische Vereinigung ist stets von Wärmeentwickelung begleitet.

Zersetzungswärme. — Ebenso wie eine bestimmte Wärmemenge entwickelt wird, wenn sich zwei oder mehr Elemente chemisch vereinigen, wird auch dieselbe Wärmemenge absorbiert, wenn die Kraft, welche die Elemente zusammenhält, durch Wärme aufgehoben wird. Die Bildungswärme des Quecksilberoxyds, HgO, ist z. B. 30.660 c, d. h. wenn sich 199.8 g Quecksilber mit 15.96 g Sauerstoff verbinden, werden 30.660 Kalorien entwickelt. Diese Verbindung wird aber, wie wir wissen, durch Wärme in ihre beiden

Bestandteile zerlegt. Wenn diese Zersetzung durch Wärme bewirkt wird, so wird genau so viel Wärme absorbiert als bei der Bildung der Verbindung entwickelt wird.

Chemische Energie und chemische Arbeit. — Jede Substanz, welche die Fähigkeit hat, sich mit andern Substanzen zu vereinigen, kann *chemische Arbeit* leisten, sie besitzt *chemische Energie.* So können alle brennbaren Substanzen Arbeit leisten. Bei der Vereinigung mit Sauerstoff wird Wärme entwickelt und diese kann in Arbeit umgesetzt werden. Bei einer Dampfmaschine ist die Ursache der Bewegung die Verbrennung des Heizmaterials, also ein chemischer Vorgang. Die Kraftquelle der Dampfmaschine ist also chemische Energie. Andererseits besitzen Substanzen, die nicht die Fähigkeit besitzen, sich mit anderen zu verbinden, auch nicht die Fähigkeit, chemische Arbeit zu leisten, oder sie besitzen keine chemische Energie. Insofern es sich um die Fähigkeit handelt, sich mit Sauerstoff zu verbinden, ist das Wasser eine solche Substanz, ebenso Kohlensäureanhydrid, das Gas, welches bei der Verbrennung der Kohle in Sauerstoff entsteht. Wenn diese Verbindungen Arbeit leisten sollen, dadurch, dass sie sich mit Sauerstoff vereinigen, müssen sie zuerst zerlegt und die Bestandteile in irgend einer Form, in welcher sie Arbeit zu leisten vermögen, zusammengebracht werden. Die Zerlegung von Kohlendioxyd und Wasser findet auf der Erde ununterbrochen statt. Das ganze Pflanzenleben beruht auf dieser Zerlegung. Die Produkte dieses Prozesses, d. h. die verschiedenen Arten von Holz, besitzen chemische Energie und können chemische Arbeit leisten. Diese Fähigkeit, Arbeit zu leisten, verdanken diese Substanzen der Sonnenwärme. Dieselbe ist die Hauptkraft, welche bei der Zerlegung des Kohlendioxyds und des Wassers wirksam ist. Es findet also bei diesem Vorgang eine Umwandlung von Sonnenwärme in chemische Energie statt und

diese wird in den brennbaren Hölzern aufgespeichert. Man darf annehmen, dass die bei der Verbrennung des Holzes frei werdende Wärme genau gleich der bei der Bildung desselben verbrauchten Wärme ist.

Oxyde. — Die Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen heissen *Oxyde*. Um die verschiedenen Oxyde zu unterscheiden, wird dem Worte Oxyd der Namen des Elementes vorgesetzt, mit welchem der Sauerstoff verbunden ist. Die Verbindung des Zinks mit Sauerstoff heisst *Zinkoxyd*, die des Calciums mit Sauerstoff *Calciumoxyd*, die des Silbers mit Sauerstoff *Silberoxyd* u. s. w. Wenn ein Element mehr als eine Verbindung mit dem Sauerstoff bildet, so werden zur Unterscheidung dem Worte Oxyd gewisse Silben vorgesetzt oder angehängt. Wenn ein Element nur zwei Verbindungen mit Sauerstoff bildet, so wird dasjenige, welches den geringeren Sauerstoffgehalt hat, als *Oxydul*, dasjenige, welches den höheren Sauerstoffgehalt hat, als *Oxyd* bezeichnet, Cu_2O, Kupferoxydul, CuO, Kupferoxyd. Auch die Bezeichnung *Cuprooxyd* und *Cuprioxyd* sind gebräuchlich. Wenn ein Element mehr als zwei Oxyde bildet, kommen Bezeichnungen wie *Suboxyd*, d. h. Unteroxyd und *Superoxyd* (gewöhnlich abgekürzt *Peroxyd*), d. h. Ueberoxyd zur Anwendung. In andern Fällen wird die in der Verbindung enthaltene Anzahl von Verbindungsgewichten des Sauertoffs durch den Namen angegeben, wie in *Mangandioxyd*, MnO_2, *Schwefeltrioxyd*, SO_3 u. s. w.

DRITTES KAPITEL.

Wasserstoff.

Geschichtliches. — Der Wasserstoff wurde im Jahr 1766 von Cavendish als eine eigentümliche Substanz erkannt. Er war jedoch schon früher als ein brennbares Gas beobachtet worden.

Vorkommen. — Der Wasserstoff kommt in geringer Menge im freien Zustand vor. Er ist ein Bestandteil von Gasgemengen, die an manchen Orten der Erde entströmen, z. B. der Gase, welche aus den Petroleumquellen von Pennsylvanien entweichen. Ungeheuere Mengen von freiem Wasserstoff kommen in der Sonnenatmosphäre vor. Auf der Erde findet er sich hauptsächlich als Bestandteil des Wassers. Dasselbe enthält 11.11 Prozent Wasserstoff. Er kommt auch in den meisten Substanzen tierischen und pflanzlichen Ursprungs vor, z. B. in den verschiedenen Holzarten und Früchten, sowie in allen tierischen Geweben. In diesen Produkten des Lebensprozesses findet er sich in Verbindung mit Kohlenstoff und Sauerstoff oder mit Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Darstellung. — Das theoretisch einfachste Verfahren, den Wasserstoff darzustellen, besteht in der Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom. Wenn man einen elektrischen Strom durch Wasser gehen lässt, so erhält man, wie wir bereits wissen, die beiden Gase Sauerstoff und Wasserstoff im freien Zustand. Diese Darstellungsweise ist jedoch weniger bequem und kostspieliger als andere Methoden und daher bedient man sich derselben nur unter besonderen

Umständen. Sie ist z. B. sehr geeignet zur Darstellung von geringen Mengen chemisch reinen Wasserstoffs.

Einige Elemente zersetzen das Wasser, wenn sie mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht werden, so dass freier Wasserstoff entsteht. Die am leichtesten zu beschaffenden Elemente, welche in dieser Weise auf das Wasser einwirken, sind Natrium und Kalium. Wenn man ein Stückchen Kalium auf Wasser wirft, so beobachtet man sofort eine Flamme auf demselben. Führt man denselben Versuch mit Natrium aus, so bildet dasselbe ein Kügelchen, welches sich mit zischendem Geräusch auf dem Wasser hin und her bewegt, man beobachtet jedoch unter gewöhnlichen Umständen keine Flamme. Nähert man aber eine Flamme, so entzündet sich etwas und verbrennt ebenfalls mit Flamme. Füllt man ein geräumiges Probierglas mit Wasser, stellt es mit der Mündung nach unten in ein grösseres Gefäss mit Wasser und bringt ein in Papier eingewickeltes Stückchen Natrium unter die Mündung, so steigt das Natrium, wenn es losgelassen wird, in dem Probierglas empor und es entwickelt sich ein Gas, durch welches das Wasser im Probierglas allmählich herabgedrückt wird. Dasselbe findet statt, wenn der Versuch in der angegebenen Weise mit Kalium ausgeführt wird. Das auftretende Gas ist in beiden Fällen Wasserstoff. Dampft man das Wasser ein, so erhält man als Rückstand eine weisse Substanz von eigentümlichen chemischen Eigenschaften. Die durch Einwirkung von Kalium auf Wasser entstehende Verbindung ist das sogenannte Kaliumhydroxyd oder Aetzkali und hat die der Formel KOH entsprechende Zusammensetzung. Die entsprechende Natriumverbindung, Natriumhydroxyd oder Aetznatron hat die durch die Formel NaOH ausgedrückte Zusammensetzung. Die Reaktionen, durch welche diese Verbindungen entstehen, werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$K + H_2O = KOH + H;$$
$$Na + H_2O = NaOH + H.$$

Die Zersetzung, welche das Wasser erleidet, besteht darin, dass die Hälfte des Wasserstoffs durch Kalium oder Natrium ersetzt wird. Man sagt oft, für die Hälfte des Wasserstoffs im Wasser sei Kalium oder Natrium *substituiert* worden und nennt daher den Vorgang eine *Substitution*. Dies ist ein sehr gewöhnlicher chemischer Vorgang und wir werden bei unserem Studium zahllose Beispiele desselben kennen lernen. Die Reaktion ist eine Zersetzung durch einfache Wahlverwandtschaft. Die Ursache einer solchen Reaktion ist darin zu suchen, dass die Anziehung, welche die Elemente auf einander ausüben, für verschiedene Elemente von verschiedener Stärke ist. Wenn zwei Verbindungen AB und CD zusammengebracht werden und wenn das Element A auf C eine stärkere Anziehung ausübt als auf B, während B auf D eine stärkere Anziehung ausübt als auf A, so wird, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, die durch die folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion stattfinden:

$$AB + CD = AC + BD.$$

Die Reaktion kann durch verschiedene, an geeigneter Stelle zu erörternde Umstände modifiziert werden. Nichtsdestoweniger ist es ein sehr wichtiges Problem der Chemie, die Anziehung, welche die Elemente auf einander ausüben, zu bestimmen. Die Ausführung dieser Bestimmungen ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, doch gestatten die Temperaturänderungen, von denen die Reaktionen begleitet sind, einige Schlüsse auf die Grösse der Anziehung. Dieselbe ist zwar, wie später gezeigt werden wird, der entwickelten Wärme nicht proportional, aber es existiert doch ein gewisser Zusammenhang zwischen der entwickelten Wärmemenge und der Grösse der Anziehung.

Manche Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser langsam zersetzen, zersetzen dasselbe schnell bei

höherer Temperatur. Dies gilt z. B. vom Eisen. Dass es das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, geht daraus hervor, dass es sich in Berührung mit Wasser mit einer Schicht von Hydroxyd bedeckt. Bei höherer Temperatur zersetzt es das Wasser sehr leicht und es lassen sich in dieser Weise grosse Mengen Wasserstoff darstellen. Um im Laboratorium den Wasserstoff in dieser Weise darzustellen, erhitzt man das Eisen in einem Flintenlauf oder in einem Porzellanrohr. Lässt man dann Wasserdampf durch das betr. Rohr strömen, so findet die durch folgende Gleichung ausgedrückte Zersetzung statt:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 8\,H.$$

Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wassers und der Wasserstoff wird frei.

In ähnlicher Weise lässt sich das Wasser durch Kohlenstoff in Form von Steinkohle oder Holzkohle zersetzen. Bei hoher Temperatur findet hauptsächlich die folgende Reaktion statt:

$$C + H_2O = CO + 2\,H.$$

Man erhält auf diese Weise ein Gemisch von zwei Gasen, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Diese beiden Gase bilden den Hauptbestandteil des sogenannten »Wassergases«, welches seit einiger Zeit eine ausgedehnte Anwendung findet und durch Ueberleiten von Wasserdampf über stark erhitzte Anthracitkohle dargestellt wird.

Die bequemste Methode zur Darstellung des Wasserstoffs besteht darin, dass man ein Metall mit einer Säure behandelt. Von den Metallen eignen sich Eisen und Zink am besten zu diesem Zweck. Man benutzt fast ausschliesslich das Zink. Säuren sind, wie wir später sehen werden, Substanzen, die Wasserstoff enthalten und die durch die Eigenschaft gekennzeichnet sind, dass sie diesen Wasserstoff sehr leicht abgeben und dafür andere Elemente aufnehmen. Zu den gewöhnlichen Säuren, die man in jedem Laboratorium

vorrätig hat, gehören die *Salzsäure*, die *Schwefelsäure* und die *Salpetersäure*. Die Chemie dieser Verbindungen werden wir später betrachten. Da wir jedoch genötigt sind, dieselben zu gebrauchen, bevor sie systematisch behandelt worden sind, mögen hier einige kurze Bemerkungen über dieselben folgen.

Die *Salzsäure* oder *Chlorwasserstoffsäure* ist eine Verbindung von Wasserstoff und Chlor. Sie ist ein Gas, welches sich leicht in Wasser löst. Diese Lösung ist es, welche im Laboratorium gebraucht und bei der Fabrikation der Soda oder des Natriumkarbonats in ungeheueren Mengen gewonnen wird. Das chemische Symbol für dieselbe ist HCl.

Die *Schwefelsäure* ist eine Verbindung von Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel H_2SO_4. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, die früher aus Eisenvitriol gewonnen wurde, weshalb sie häufig »Vitriolöl« genannt wird. Sie wird in sehr grossen Mengen fabriziert und findet in vielen Industriezweigen eine ausgedehnte Anwendung.

Die *Salpetersäure* ist eine der Formel HNO_3 entsprechend zusammengesetzte Verbindung von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Sie ist eine farblose Flüssigkeit. Die starke Säure des Handels hat allerdings gewöhnlich eine strohgelbe Farbe.

Bringt man ein Metall, z. B. Zink, in Berührung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so findet sofort eine Entwickelung von Wasserstoff statt. Die Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H;$$
$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,H.$$

Jedes Verbindungsgewicht Zink tritt an die Stelle von zwei Verbindungsgewichten Wasserstoff.

Genau dieselbe Wirkung übt das Eisen auf diese Säuren aus:

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + 2\,H;$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2\,H.$$

Der Wasserstoff, den man durch Einwirkung von Metallen auf Säuren erhält, ist nicht rein, aber er kann durch Behandlung mit geeigneten Substanzen gereinigt werden. Der durch Zerlegung des Wassers vermittelst des elektrischen Stroms dargestellte Wasserstoff ist chemisch rein.

Physikalische Eigenschaften. — Der Wasserstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas. Der durch Einwirkung von Metallen auf Säuren dargestellte Wasserstoff hat einen etwas unangenehmen Geruch, der durch geringe Mengen anderer Gase verursacht wird. Er ist nicht giftig und kann ohne Gefahr eingeatmet werden. In einer Atmosphäre von Wasserstoff würden wir jedoch nicht leben können, weil wir Sauerstoff einatmen müssen. Er ist die leichteste von allen bekannten Substanzen. Sein spezifisches Gewicht auf Luft als Einheit bezogen ist 0.06926. Ein Liter wiegt bei 760 mm Druck und 0^0 Temperatur 0.089578 g. Es wurde bereits beim Sauerstoff erwähnt, dass in der Chemie für die spezifischen Gewichte von Gasen der Wasserstoff als Einheit dient, und dass unter dieser Voraussetzung das spezifische Gewicht des Sauerstoffs 15.96 ist. Das Gas ist nur wenig in Wasser löslich. 100 Volume Wasser lösen 1.93 Volume Wasserstoff. Dass der Wasserstoff leichter als Luft ist, lässt sich dadurch zeigen, dass man ein mit dem Gas gefülltes Gefäss kurze Zeit mit der Mündung nach oben offen stehen lässt. Das Gas entweicht augenblicklich und nach kurzer Zeit gelingt es nicht mehr, die Anwesenheit desselben nachzuweisen. Seifenblasen oder leichte Kollodiumballons, die mit Wasserstoff gefüllt sind, steigen in der Luft in die Höhe. Der Wasserstoff dient wegen seines geringen spezifischen Gewichtes zur Füllung von grossen Luftballons.

Wenn der Wasserstoff auf -150^0 abgekühlt und einem Druck von 650 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit, wenn das Gefäss, in welchem

er enthalten ist, geöffnet wird. Er ist von allen Gasen am schwersten zu einer Flüssigkeit zu verdichten.

Wasserstoff dringt leicht durch poröse Substanzen oder er diffundiert schnell. Dies lässt sich leicht für porösen, gebrannten Thon und für Papier zeigen. Auch durch einige Metalle, z. B. Eisen und Palladium, dringt es leicht, wenn dieselben zur Rotglut erhitzt sind. Zwischen dem spezifischen Gewicht der Gase und der Diffusionsgeschwindigkeit findet eine direkte Beziehung statt. Je geringer das spezifische Gewicht ist, desto grösser ist die Diffusionsgeschwindigkeit. Das Gesetz, welches diese Erscheinungen befolgen, ist das folgende:

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase ist annähernd umgekehrt proportional den Quadratwurzeln der spezifischen Gewichte derselben.

Wenn das spezifische Gewicht des Wasserstoffs 1 ist, so ist das spezifische Gewicht des Sauerstoffs nahezu 16 (15.96) und daher ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs annähernd gleich $1/4$ von der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Wenn sich auf der einen Seite einer porösen Scheidewand Wasserstoff und auf der anderen Sauerstoff befindet, so strömt der Wasserstoff so viel schneller durch die Scheidewand, als der Sauerstoff, dass auf der einen Seite eine Anhäufung von Wasserstoff und, wenn das Gefäss geschlossen ist, eine Erhöhung des Druckes stattfindet. Der Durchgang der Gase durch poröse Scheidewände ist von grosser Wichtigkeit für die Ventilation der Wohnungen. Die meisten Baumaterialien sind porös und gestatten den Durchgang von Gasen in beiden Richtungen, wodurch der Luftwechsel durch die Wände hindurch befördert wird.

Chemische Eigenschaften. — Unter gewöhnlichen Umständen ist der Wasserstoff kein besonders aktives Element. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt er sich nicht mit

Sauerstoff, sondern er muss, wie Holz und andere brennbare Substanzen, auf die Entzündungstemperatur erhitzt werden, wenn er sich entzünden soll. Wenn eine brennende Kerze mit ihm in Berührung gebracht wird, so entzündet er sich sofort. Die Flamme ist farblos oder bläulich, jedoch gewöhnlich durch die Anwesenheit fremder Substanzen etwas gefärbt. Dass die reine Wasserstoffflamme farblos ist, kann dadurch gezeigt werden, dass man den Wasserstoff statt aus einer Glasspitze aus einer Platinspitze ausströmen lässt, die selbst von der Hitze nicht angegriffen wird. Obgleich die Flamme nicht leuchtet, ist sie ausserordentlich heiss, wovon man sich dadurch überzeugen kann, dass man eine Platindrahtspirale in die Flamme hält. Dieselbe wird augenblicklich rotglühend und daher stark leuchtend.

Die Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft besteht, wie die Verbrennung anderer brennbarer Substanzen, in einer Vereinigung des Gases mit Sauerstoff. Dies ist durch sehr gründliche Untersuchungen über die Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoff und in der Luft nachgewiesen worden. Andererseits erlöschen Substanzen, die in der Luft brennen, wenn sie in ein Gefäss, welches Wasserstoff enthält, eingetaucht werden. Dies heisst nichts anderes, als dass eine Substanz, die sich mit Sauerstoff vereinigt, nicht fortfährt, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, wenn sie in eine Atmosphäre von Wasserstoff eingetaucht wird, und dass sie sich ebenso wenig mit Wasserstoff vereinigt. Diese Thatsache drückt man dadurch aus, dass man sagt, der Wasserstoff unterhalte die Verbrennung nicht. Dies lässt sich dadurch zeigen, dass man ein mit Wasserstoff gefülltes Gefäss mit der Mündung nach unten hält und eine an einem Draht befestigte brennende Kerze in das Gas einführt. Das Gas entzündet sich an der Mündung des Gefässes, aber die Kerze erlischt.

Man sagt gewöhnlich, der Wasserstoff brenne im Sauer-

stoff. Da aber der Vorgang in einer Vereinigung beider Gase besteht, so darf es als sehr wahrscheinlich angesehen werden, dass der Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff brennt. Dass dies wirklich der Fall ist, lässt sich leicht durch eine geeignete Vorrichtung nachweisen. Wenn wir von einer Atmosphäre von Wasserstoff umgeben wären, so würden wir vermutlich gerade so den Sauerstoff ein brennbares Gas nennen, wie wir jetzt den Wasserstoff ein brennbares Gas nennen.

Der Nachweis, dass bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoff oder in der Luft Wasser entsteht, ist leicht zu führen. Man braucht zu diesem Zwecke nur eine Glasplatte oder einen andern unverbrennbaren Gegenstand über die Wasserstoffflamme zu halten. Man wird sofort bemerken, dass sich Wassertropfen auf demselben verdichten.

Der Wasserstoff verbindet sich ausser mit dem Sauerstoff mit vielen anderen Elementen und bildet einige der wichtigsten und interessantesten Verbindungen wie z. B. den Chlorwasserstoff, HCl, den Schwefelwasserstoff, H_2S, das Ammoniak, H_3N, das Sumpfgas, CH_4, und alle Säuren. Wegen seiner Affinität zum Sauerstoff wird er im Laboratorium vielfach benutzt, um aus Verbindungen, die Sauerstoff enthalten, dieses Element auszuscheiden. Wenn z. B. Wasserstoff über erhitztes Kupferoxyd, CuO, geleitet wird, so verbindet er sich mit dem Sauerstoff desselben zu Wasser und das Kupfer wird frei. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CuO + 2H = H_2O + Cu.$$

Eine ähnliche Reaktion findet statt, wenn Wasserstoff über stark erhitztes Eisenoxyd, Fe_2O_3, geleitet wird:

$$Fe_2O_3 + 6H = 2Fe + 3H_2O.$$

Die Ausscheidung von Sauerstoff aus einer Verbindung wird *Reduktion* genannt. Reduktion ist daher das Gegenteil von Oxydation. Eine Substanz, welche sauerstoffentziehend

wirkt, nennt man *Reduktionsmittel*, ebenso wie man eine Substanz, die an eine andere Substanz Sauerstoff abgibt, oder dieselbe durch die Wirkung des Sauerstoffs zersetzt, als *Oxydationsmittel* bezeichnet.

Einige Metalle haben die Eigenschaft, im rotglühenden Zustand grosse Mengen von Wasserstoff zu absorbieren. Am auffallendsten zeigt diese Erscheinung das Palladium, welches unter günstigen Bedingungen mehr als das 935fache seines eigenen Volums Wasserstoff aufnimmt. Das Gas wird bei erhöhter Temperatur im Vakuum abgegeben. Wenn das Palladium Wasserstoff absorbiert, so erleiden die Eigenschaften desselben eine merkliche Veränderung. Das Volum des Metalls wird grösser und auch die magnetischen und elektrischen Eigenschaften ändern sich. Graham, welcher diese Erscheinung zuerst beobachtete, nahm an, der mit dem Palladium verbundene Wasserstoff sei von dem gewöhnlichen Wasserstoff wesentlich verschieden und besitze ähnliche Eigenschaften wie die sogenannten Metalle. Er nannte daher den mit Palladium verbundenen Wasserstoff *Hydrogenium*.

Vergleichung von Sauerstoff und Wasserstoff. — Wasserstoff und Sauerstoff sind verschiedene Arten von Materie, ebenso wie Wärme und Elektrizität verschiedene Arten von Energie sind. Wärme kann in elektrische Energie und elektrische Energie in Wärme verwandelt werden, dagegen kennen wir kein Mittel, durch welches sich ein Element in ein anderes verwandeln liesse. Sie sind anscheinend vollständig unabhängig von einander. Es bietet sich daher die Frage, ob nicht trotz der scheinbaren Unabhängigkeit doch eine Beziehung zwischen den verschiedenen Elementen besteht, die sich durch Aehnlichkeit der Eigenschaften bemerkbar macht. Wir werden finden, dass sich die Elemente nach ihren Eigenschaften in Familien oder Gruppen einteilen lassen. Es gibt z. B. Elemente, die in ihrem chemischen Ver-

halten eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff zeigen. Diese Elemente bilden mit dem Sauerstoff zusammen die *Sauerstoffgruppe*. Was dagegen den Wasserstoff betrifft, so steht derselbe für sich allein. Es gibt kein anderes Element, welches ein ähnliches Verhalten zeigt wie er. Wenn wir ihn mit dem Sauerstoff vergleichen, so finden wir nur wenige Thatsachen, welche auf eine Analogie zwischen beiden Elementen hindeuten. In ihren physikalischen Eigenschaften haben sie allerdings Aehnlichkeit. Beide sind farblose, geruchlose und geschmacklose Gase. Andererseits verbindet sich der Sauerstoff leicht mit einer grossen Anzahl von Substanzen, mit denen sich der Wasserstoff nicht verbindet. Der Sauerstoff verbindet sich, wie wir gesehen haben, leicht mit Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Eisen. Es ist sehr schwierig, irgend eine dieser Substanzen direkt mit Wasserstoff zu vereinigen. Ja die Substanzen, welche sich leicht mit Wasserstoff vereinigen, vereinigen sich nicht leicht mit Sauerstoff. Beide Elemente besitzen entgegengesetzte chemische Eigenschaften. Was das eine kann, kann das andere nicht. Dieser Gegensatz, welcher sich in den Eigenschaften offenbart, begünstigt die Vereinigung. Nicht nur Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich unter geeigneten Bedingungen sehr leicht mit einander, sondern es ist, wie wir später sehen werden, eine allgemeine Regel, dass sich Elemente von gleichen Eigenschaften nicht leicht, Elemente von ungleichen Eigenschaften dagegen leicht mit einander vereinigen.

VIERTES KAPITEL.

Die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Verbrennen des Wasserstoffs. — Es wurde bereits hervorgehoben, dass bei dem Verbrennen des Wasserstoffs Wasser entsteht. Wir müssen jetzt diese Reaktion eingehender studieren, um dieselbe in allen ihren Einzelheiten möglichst vollständig kennen zu lernen. Es muss vor allen Dingen die Frage beantwortet werden, in welchen Beziehungen die Gewichte des verbrannten Wasserstoffs, des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs und des gebildeten Wassers unter einander stehen. Das genaue Wiegen von Gasen und das Aufsammeln und Wiegen geringer Wassermengen sind durchaus keine einfachen Operationen und die Lösung des vorliegenden Problems hat einen bedeutenden Aufwand von Arbeit erfordert. Man kennt kein zweckmässiges Verfahren, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff durch gewöhnliche Verbrennung quantitativ zu untersuchen. Dagegen sind über den Gegenstand nach drei anderen Methoden, die im Folgenden kurz beschrieben werden sollen, sehr genaue Versuche angestellt worden.

Methode von Dumas. — Zu den genauesten Untersuchungen über die Verbrennung des Wasserstoffs gehören die von Dumas ausgeführten. Die von ihm angewendete Methode war die folgende. Er leitete sorgfältig gereinigten Wasserstoff über erhitztes Kupferoxyd und sammelte das gebildete Wasser. Es findet dabei die durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion statt:

$$CuO + 2H = H_2O + Cu.$$

Das Gewicht des mit dem Wasserstoff in Verbindung tretenden Sauerstoffs wurde dadurch ermittelt, dass das Gefäss mit dem Kupferoxyd vor und nach dem Versuch gewogen wurde. Der Gewichtsverlust gab die Menge des dem Kupferoxyd entzogenen Sauerstoffs an. Um das gebildete Wasser zu sammeln, wurden die Gase zunächst durch ein leeres Glasgefäss und dann durch Röhren geleitet, die geschmolzenes Aetzkali und Phosphorpentoxyd enthielten, Substanzen, welche in hohem Grade die Eigenschaft besitzen, Wasser zu absorbieren und sich mit demselben chemisch zu verbinden. Der grösste Teil des Wassers verdichtete sich in dem leeren Gefäss, der Rest wurde durch die genannten Substanzen zurückgehalten. Die Gesamtmenge Wasser, welche in neunzehn Versuchen erhalten wurde, betrug 945.439 g und die Gesamtmenge des zur Bildung dieser Wassermenge verbrauchten Sauerstoffs 840.161 g. Wenn man aus diesen Zahlen das Verhältnis der im Wasser enthaltenen Mengen Sauerstoff und Wasserstoff berechnet und in Prozenten ausdrückt, so erhält man die folgenden Zahlen:

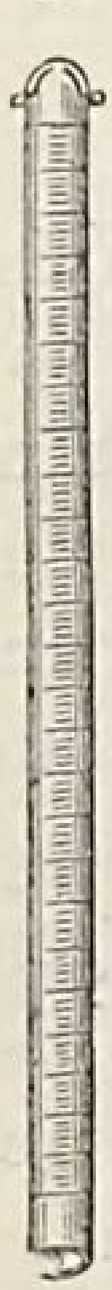
Sauerstoff	88.864
Wasserstoff	11.136
	100.000

Dieser Versuch ist in mehrfach abgeänderter Weise wiederholt worden und diese Wiederholungen haben die von Dumas erhaltenen Resultate bestätigt. Eine dieser Abänderungen bestand darin, dass der Wasserstoff gewogen und dann durch erhitztes Kupferoxyd zu Wasser oxydiert und das gebildete Wasser ebenfalls gewogen wurde. Eine andere Abänderung bestand darin, dass eine beträchtliche Menge Wasserstoff, die von Palladium absorbiert war, gewogen, durch Hitze ausgetrieben und in der gewöhnlichen Weise durch Kupferoxyd in Wasser verwandelt wurde. Das gebildete Wasser wurde gesammelt und ebenfalls gewogen.

Eudiometrische Methode. — Wenn Wasserstoff und

Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit einander gemischt werden, so tritt keine chemische Veränderung ein, und die beiden Gase können beliebig lange Zeit in Berührung bleiben, ohne dass ein chemischer Vorgang stattfindet. Wenn dagegen ein Funke mit dem Gemisch in Berührung gebracht wird, so findet ein sehr heftiger, von Flamme und Explosion begleiteter Vorgang statt. Der Vorgang besteht darin, dass sich die beiden Gase plötzlich zu Wasser vereinigen. Der Vorgang lässt sich in sehr verschiedener Weise veranschaulichen, am einfachsten dadurch, dass man Seifenblasen mit dem Gasgemenge füllt und denselben eine Flamme nähert. Die Explosion, welche eintritt, ist gefahrlos. Will man die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff genauer studieren, so muss die Explosion des Gasgemenges unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln bewirkt werden. Dieselbe kann mit Hilfe eines sogenannten *Eudiometers* (von εὐδία, heitere Luft, und μέτρον, Mass, weil man früher glaubte, der Sauerstoffgehalt der Luft ändere sich mit dem Wetter) ausgeführt werden. Dasselbe besteht aus einer in Millimeter geteilten Glasröhre, die an dem einen Ende zugeschmolzen ist und in deren Wand an diesem Ende zwei Platindrähte eingeschmolzen sind, die sich im Innern fast berühren und deren äussere Enden zu Oesen umgebogen sind (s. Fig. 1). Das Eudiometer wird mit Quecksilber gefüllt, umgekehrt in eine Quecksilberwanne gestellt und vermittelst einer geeigneten Klammer in aufrechter Stellung festgehalten. Um den Versuch auszuführen, wird eine passende Menge Wasserstoff in die Röhre gebracht und das Volum desselben genau bestimmt. Dann wird ungefähr die Hälfte dieses Volums Sauerstoff in das Rohr eingeführt und das Volum ebenfalls genau bestimmt. Nachdem das Gemisch einige Minuten gestanden hat, lässt man einen Funken durchschlagen, indem man die Eudiometerdrähte mit den Polen

Fig. 1.



eines kleinen Induktionsapparats, oder mit der äusseren und inneren Belegung einer Leydener Flasche verbindet. Unter diesen Umständen verläuft die Explosion geräuschlos und fast gefahrlos. Wenn die Eudiometerröhre vor der Explosion im Inneren trocken war, so wird man beobachten, dass sie nach derselben feucht ist. Ebenso wird man eine bedeutende Abnahme des Gasvolums bemerken. Dass durch den Vorgang Wasser gebildet wird, ist wiederholt festgestellt worden und unterliegt nicht dem geringsten Zweifel. Da das Volum des flüssigen Wassers im Vergleich zu dem von den Gasen eingenommenen Volum verschwindend klein ist, so stellt die Volumverminderung das Gesamtvolum der beiden Gase, die sich verbunden haben, dar. Wenn nun der Versuch mit Gemischen beider Gase nach verschiedenen Verhältnissen ausgeführt wird, so findet man, dass das Gasgemenge bei der Explosion nur dann vollständig verschwindet, wenn es aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff besteht. Wenn mehr Wasserstoff in dem Gemenge vorhanden ist, so bleibt der Ueberschuss nach der Explosion übrig, und dasselbe gilt vom Sauerstoff. Wenn sich also Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen, so geschieht dies stets im Verhältnis von 2 Volumen Wasserstoff zu 1 Volum Sauerstoff.

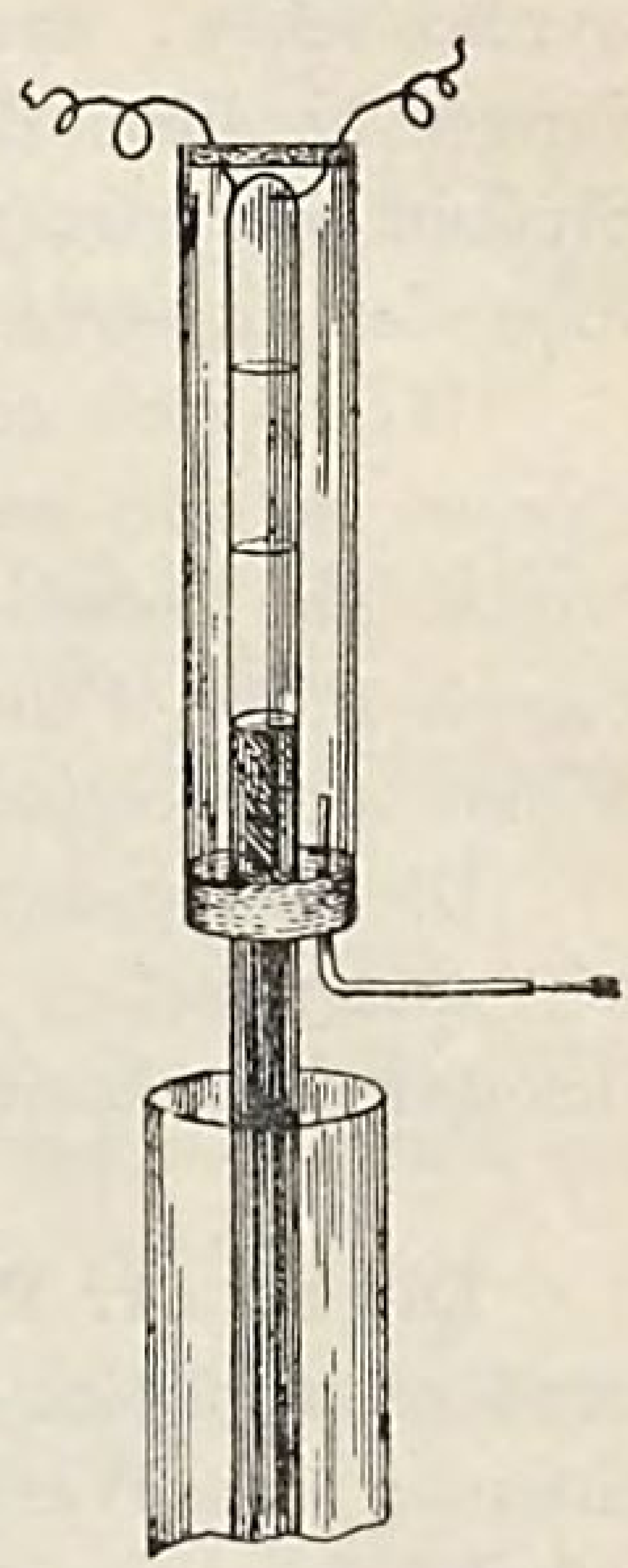
Berechnung der Resultate der Explosion eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff. — Nachdem wir ermittelt haben, dass sich Wasserstoff und Sauerstoff stets im Verhältnis von 2 Volumen Wasserstoff zu 1 Volum Sauerstoff verbinden, und dass das Volum des flüssigen Wassers, welches dabei entsteht, ein so geringes ist, dass es bei den Messungen nicht in Betracht kommt, wissen wir, dass bei der Explosion eines Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff, gleichviel in welchem Verhältnis sie gemischt sind, das

Volum des Gases, welches verschwindet, aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff besteht, mit anderen Worten, dass ein Drittel des verschwundenen Gases Sauerstoff war und zwei Drittel Wasserstoff. Beispiel: Eine Menge Wasserstoff, die unter Normalbedingungen ein Volum von 60 ccm einnimmt, wird in ein Eudiometer gebracht, und es werden 40 ccm Sauerstoff hinzugefügt. Welche Kontraktion wird bei der Explosion eintreten? Offenbar werden sich die 60 ccm Wasserstoff mit 30 ccm Sauerstoff verbinden. Diese 90 ccm Gas werden also verschwinden, während 10 ccm Sauerstoff im unverbundenen Zustand zurückbleiben. Das Gesamtvolum von 100 ccm zieht sich also auf 10 ccm zusammen. Ein Drittel der Kontraktion entspricht der Menge des Sauerstoffs, und zwei Drittel entsprechen der Menge des Wasserstoffs, der sich mit dem Sauerstoff vereinigt hat.

Bestimmung des Volums des Wasserdampfes, der durch Vereinigung bestimmter Mengen Wasserstoff und Sauerstoff entsteht. — Aus den beschriebenen Versuchen können wir den Schluss ziehen, dass sich der Wasserstoff und der Sauerstoff nach bestimmten Volumverhältnissen und Gewichtsverhältnissen verbinden und dass eine bestimmte Gewichtsmenge Wasser gebildet wird, ferner dass das Volum des durch Vereinigung der beiden Gase gebildeten flüssigen Wassers im Vergleich mit dem Volum der Gase verschwindend klein ist. Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, welche Beziehung zwischen den Volumen der in Verbindung tretenden Gase und dem Volum des Wassers in Form von Dampf besteht. Dies lässt sich dadurch ermitteln, dass man sich die Gase in einem Eudiometer bei einer hinreichend hohen Temperatur vereinigen lässt, so dass das entstehende Wasser dampfförmig bleibt. Die einfachste Vorrichtung, durch welche sich dies bewerkstelligen lässt, ist in Fig. 2 abgebildet. Ein langes Eudiometer, dessen obere

Hälfte in drei gleiche durch Marken bezeichnete Teile geteilt ist, wird mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt in ein Quecksilberbad eingetaucht. Dann wird es in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit einem weiteren Umhüllungsrohr umgeben. Dieses wird durch den Kork am unteren Ende mit einem Dampfentwickelungsapparat verbunden. Man lässt den Dampf *so lange durch das Rohr strömen bis das Quecksilber auf die Temperatur des Dampfes erhitzt ist.* Dann wird das Eudiometer mit einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis, wie sie sich vereinigen (2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) bis zur dritten Marke gefüllt. Das Quecksilber muss im Eudiometer etwas höher stehen als im Quecksilberbad, damit sich die Gase im Eudiometer unter vermindertem Druck befinden. Lässt man jetzt einen Funken durch das Gasgemenge schlagen, so vereinigen sich die Gase und das gebildete Wasser bleibt dampfförmig, weil die Temperatur im Innern des Rohrs nahezu die des siedenden Wassers ist und weil sich der Dampf unter vermindertem Druck befindet. Man beobachtet, dass der Wasserdampf ein geringeres Volum einnimmt, als die in das Eudiometer eingeführten Gase. Um wieder denselben Druck herzustellen, unter welchem die Gase gemessen wurden, muss das Eudiometer herabgelassen werden, bis die Höhe der Quecksilbersäule wieder dieselbe ist, wie vor der Explosion. Wird jetzt das Volum des Wasserdampfes gemessen, so findet man, dass es zwei Drittel des von den nicht verbundenen Gasen eingenommenen Volums ist. Es verbinden sich also 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff und bilden 2 Volume Wasser-

Fig. 2.



dampf. Es ist eine interessante Thatsache, dass zwischen den Volumen der sich vereinigenden Gase und dem Volum des Produktes, diese einfachen Beziehungen stattfinden. Wir werden sehen, dass auch bei anderen gasförmigen Verbindungen ähnliche Beziehungen stattfinden. Ein sorgfältiges Studium derartiger Erscheinungen hat zur Aufstellung des folgenden Gesetzes geführt:

Wenn sich zwei oder mehr als zwei gasförmige Substanzen zu einer gasförmigen Verbindung vereinigen, so stehen sowohl die Volume der einzelnen Bestandteile als auch die Summe dieser Volume in einem einfachen Verhältnis zu dem Volum der Verbindung.

Dieses sogenannte Gesetz der Volumverhältnisse ist, wie wir später sehen werden, von grosser Bedeutung für die theoretischen Ansichten über die Konstitution der Materie.

Die bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff entwickelte Wärme. — Um den Vorgang der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff so vollständig als möglich kennen zu lernen, haben wir noch die Menge der Wärme, welche bei der Reaktion entwickelt wird, zu bestimmen. Die bei der Verbrennung von 1 g Wasserstoff entwickelte Wärme kann bestimmt werden und aus dieser können wir die Bildungswärme des Wassers, d. h. diejenige Wärmemenge berechnen, welche bei der Vereinigung von 2 g Wasserstoff mit 15.96 g Sauerstoff entwickelt wird. Wir haben den Wert von x in der Gleichung

$$[H_2, O] = xc$$

zu bestimmen, die in der Sprache der Thermochemie die Thatsache ausdrückt, dass bei der Vereinigung von 2 g Wasserstoff mit 15.96 g Sauerstoff x Kalorien entwickelt werden.

Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, dass man ein bekanntes Gewicht Wasserstoff in einem Gefäss verbrennt, welches von Wasser umgeben und so eingerichtet

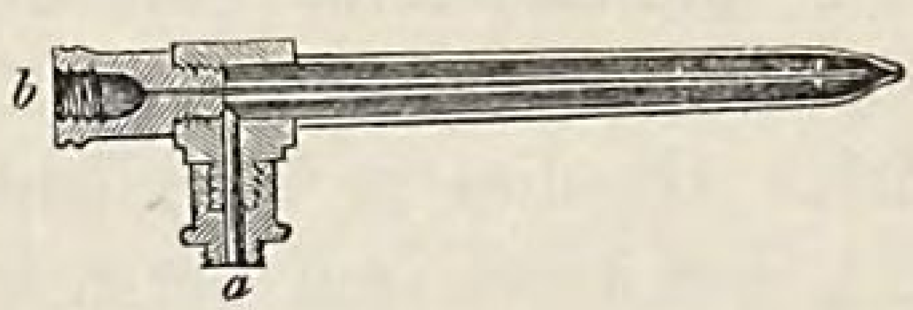
ist, dass sämtliche Wärme von dem Wasser absorbiert wird. Es ist durch Versuche ermittelt worden, dass bei der Verbrennung von 1 g Wasserstoff 34.180 Kalorien entwickelt werden. Es ist also

$$[H_2, O] = 68.360 \text{ c.}$$

Keine andere Substanz entwickelt bei gleichem Gewicht soviel Wärme wie der Wasserstoff.

Anwendung der durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff entwickelten Wärme. — Den Wasserstoff in Luft zu verbrennen, ist, wie wir gesehen haben, sehr einfach. Dagegen erfordert die Verbrennung desselben in Sauerstoff die Anwendung eines besonderen Apparates, der es verhindert, dass sich die Gase mischen, bevor sie am Ende des Rohrs, wo die Verbrennung stattfindet, ankommen. Ein solcher Apparat ist das sogenannte *Knallgasgebläse*. Dasselbe kann in verschiedener Weise konstruiert werden. Die einfachste Form desselben ist die in Fig. 3 abgebildete. Es besteht aus einem Rohr, welches ein zweites engeres Rohr umschliesst. Den Wasserstoff lässt man durch a, den Sauerstoffdurch b eintreten. Beide Gase kommen, wie aus der Figur ersichtlich ist, erst an der Spitze, wo sie ausströmen, zusammen. Man lässt erst den Wasserstoff ausströmen und entzündet ihn. Dann lässt man den Sauerstoff langsam zuströmen und reguliert den Strom so, dass die Flamme schmal und gestreckt erscheint. Dieselbe leuchtet sehr wenig, aber sie ist ausserordentlich heiss. Eisendraht, Stahl, Kupfer, Zink und Platindraht brennen in derselben mit Leichtigkeit. Die Knallgasflamme findet praktische Anwendung zum Schmelzen des Platins.

Fig. 3.



Hydrooxygenlicht. — Substanzen, die in der Knallgasflamme nicht verbrennen und nicht schmelzen, werden in derselben so heiss, dass sie ein intensives Licht ausstrahlen. Da man dieses Licht gewöhnlich durch Erhitzen von gebranntem Kalk erzeugt, nennt man es oft Kalklicht, gewöhnlich jedoch Drummond'sches Licht.

Man lässt zuerst den Wasserstoff durch den Hahn austreten, entzündet ihn und lässt dann den Sauerstoff zuströmen. Sobald das Stück Kalk, welches durch die Flamme erhitzt wird, eine hinreichend hohe Temperatur angenommen hat, strahlt es Licht aus. Anstatt des Wasserstoffs wird gewöhnlich Leuchtgas benutzt. Man benutzt das Licht zum Projizieren von Bildern in Vorlesungen und zu ähnlichen Zwecken.

Geschwindigkeit, mit der sich Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen. — Wenn ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff explodiert, so geht die Vereinigung dem Anschein nach augenblicklich durch die ganze Masse vor sich. Ob dies in Wirklichkeit der Fall ist oder nicht, lässt sich nur durch den Versuch entscheiden. Der Vorgang vollzieht sich ohne Zweifel mit grosser Geschwindigkeit, die nur mit Hilfe eines besonderen Apparates ermittelt werden kann. Um dieselbe zu bestimmen, hat man in neuerer Zeit das Gasgemisch in langen Röhren explodieren lassen, die an verschiedenen Stellen mit kleinen beweglichen Kolben versehen waren. Wenn die Explosion diese Punkte erreichte, wurde dasselbe durch die Bewegung der Kolben angezeigt. Man hat auf diese Weise erkannt, dass die Explosion zwar ausserordentlich schnell, aber doch nicht augenblicklich verläuft. Die Geschwindigkeit ist ungefähr 2500 m in einer Sekunde.

Rückblick. — Durch unser Studium der Einwirkung von Wasserstoff auf Sauerstoff haben wir kennen gelernt: (1) die Beziehungen zwischen den Gewichten der beiden auf-

einander einwirkenden Gase; (2) die Beziehungen zwischen den Volumen der sich verbindenden Gase; (3) die Beziehungen zwischen den Volumen der sich verbindenden Gase und dem Volum des gebildeten Wasserdampfes; (4) die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn sich ein bestimmtes Gewicht Wasserstoff mit Sauerstoff verbindet; endlich (5) haben wir gelernt, dass die Vereinigung der beiden Gase zwar ausserordentlich schnell, aber nicht augenblicklich vor sich geht. Wir haben nun noch das Produkt der Vereinigung, das Wasser, eingehender zu studieren.

FÜNFTES KAPITEL.

Wasser.

Geschichtliches. — Das Wasser wurde lange Zeit als ein Element angesehen. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts führte die Entdeckung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, sowie die richtige Erklärung des Verbrennungsprozesses zur Entdeckung seiner Zusammensetzung.

Vorkommen. — Das Wasser kommt bekanntlich auf der Erde in ungeheueren Massen vor. Es kommt jedoch auch in Formen und Zuständen vor, in denen es sich der unmittelbaren Wahrnehmung entzieht. So enthalten alle lebenden Wesen grosse Mengen von Wasser, die durch Hitze ausgetrieben werden können. Wenn man ein Stück Holz oder ein Stück Fleisch erhitzt, so erhält man aus denselben Flüssigkeiten, und wenn man dieselben reinigt, so findet man, dass sie hauptsächlich aus Wasser bestehen. Die in tierischen und pflanzlichen Substanzen enthaltene Menge Wasser ist eine sehr beträchtliche. Wenn ein menschlicher Leichnam, der 150 Pfund wiegt, in einem Ofen vollständig getrocknet würde, so würden nur 40 Pfund feste Substanz übrig bleiben. Der Rest besteht zum grössten Teil aus Wasser.

Das Wasser kommt noch in einer anderen Form vor, in welcher man seine Gegenwart nicht leicht bemerkt, nämlich in Form von *Krystallwasser*. Viele in der Natur vorkommende und künstlich dargestellte chemische Verbindungen geben Wasser ab, wenn sie erwärmt werden. Wenn man z. B. das Zinksulfat, welches man bei der Darstellung des

Wasserstoffs durch Lösen von Zink in Schwefelsäure erhält, an der Luft oder durch Pressen zwischen Filtrierpapier trocknet und dann in einem trockenen Glasrohr erhitzt, so wird man beobachten, dass die Krystalle Wasser abgeben und zugleich ihr Ansehen ändern. Dasselbe gilt vom Gips, der in der Natur vorkommt, und vom Kupfersulfat oder Kupfervitriol. Der letztere verliert, wenn das Wasser durch Wärme ausgetrieben wird, seine blaue Farbe. Wenn alles Wasser ausgetrieben ist, bleibt ein weisses Pulver zurück.

Viele Substanzen verbinden sich mit bestimmten Mengen Wasser, wenn sie sich aus wässerigen Lösungen in Gestalt von Krystallen ausscheiden. Das Wasser ist nicht als solches anwesend, sondern es ist chemisch gebunden. Daher erscheint eine solche Substanz nicht feucht, obgleich sie mehr als die Hälfte ihres Gewichts Wasser enthalten kann. Dieses Krystallwasser ist in einer allerdings noch nicht aufgeklärten Weise für die Form der Krystalle wesentlich. Wenn es ausgetrieben wird, so zerfallen die Krystalle gewöhnlich in Stücke oder Pulver. Manche Substanzen verbinden sich unter verschiedenen Umständen mit verschiedenen Mengen Krystallwasser und mit der Menge des Krystallwassers ändert sich zugleich die Form der Krystalle.

Manche Verbindungen geben das Krystallwasser sehr leicht, andere weniger leicht ab. Im allgemeinen wird das Krystallwasser abgegeben, wenn die betreffende Substanz auf die Temperatur des siedenden Wassers erwärmt wird. Manche Verbindungen geben es jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur ab, wie z. B. das Natriumsulfat oder Glaubersalz, welches die durch die Formel $Na_2SO_4 . 10H_2O$ ausgedrückte Menge Krystallwasser enthält. Lässt man einige frische Krystalle eine oder zwei Stunden an der Luft liegen, so erleiden dieselben in dieser kurzen Zeit eine bedeutende Veränderung. Sie verlieren ihren Glanz und zerfallen nach und nach in Stücke. Substanzen, die an der Luft ihr Krystall-

wasser verlieren und infolge dessen zerfallen, nennt man *verwitternd*.

Manche Verbindungen nehmen das ausgetriebene Krystallwasser wieder auf, wenn man sie in einer Atmosphäre, die Feuchtigkeit enthält, liegen lässt. Da die Luft stets Feuchtigkeit enthält, so braucht man derartige Substanzen nur der Luft auszusetzen, um diese Erscheinung zu beobachten. Sehr gut ist dieselbe am Calciumchlorid, $CaCl_2$, zu beobachten. Dasselbe besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Wasser anzuziehen und in Verbindung zu halten. Wenn man einige Stücke der trockenen Substanz der Luft aussetzt, so bemerkt man alsbald, dass sie feucht geworden sind, und wenn man sie lange genug liegen lässt, so lösen sie sich in dem aus der Luft angezogenen Wasser vollständig auf. Substanzen, welche Wasser aus der Luft anziehen, heissen *hygroskopisch*, und wenn sie soviel Wasser anziehen, dass sie sich in demselben auflösen, *zerfliesslich*.

Bildung von Wasser und Ermittelung seiner Zusammensetzung. — Wenn wir nicht bereits wüssten, dass das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so müssten wir es zunächst der Analyse unterwerfen. Zu diesem Zwecke müssten wir verschiedene Reagentien auf dasselbe einwirken lassen und sein Verhalten studieren. Wenn wir einen elektrischen Strom in geeigneter Weise durch dasselbe hindurchgehen lassen würden, so würden wir beobachten, dass an jedem Pol ein Gas emporsteigt. Die Gase lassen sich leicht auffangen, indem man jeden Pol unter die Mündung eines mit Wasser gefüllten Rohres bringt. Wenn das eine Rohr mit Gas vollständig angefüllt ist, dann ist das andere erst bis zur Hälfte gefüllt. Wenn man die Gase untersucht, so findet man, das dasjenige im vollen Rohr Wasserstoff und dasjenige im halbvollen Rohr Sauerstoff ist. Bei der Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom

erhält man zwei Volume Wasserstoff für jedes Volum Sauerstoff. Wir kennen bereits die relativen Gewichte gleicher Volume der beiden Gase, so dass wir leicht die relativen Gewichte der durch den Versuch erhaltenen Gasmenge berechnen können. Das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume Wasserstoff und Sauerstoff ist 1 : 15.96. Wenn daher 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff verbunden sind, so ist das Verhältnis der Gewichte 2 : 15.96 oder 1 : 7.98. Wenn auch aus dem erwähnten Versuch hervorgeht, dass die Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, welche man aus dem Wasser erhält, in einem bestimmten Verhältnis stehen, so folgt daraus doch nicht, dass durch dieses Verhältnis die Zusammensetzung des Wassers ausgedrückt wird. Es wäre möglich, dass ausser dem Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente im Wasser enthalten sind. Ebenso wäre es denkbar, dass durch die Wirkung des elektrischen Stroms nicht sämtlicher Sauerstoff und sämtlicher Wasserstoff frei wird. Um zu ermitteln, ob das eine oder andere wirklich der Fall ist, müssten wir eine gewogene Menge Wasser zersetzen und den erhaltenen Wasserstoff und Sauerstoff wiegen. Wenn wir finden würden, dass die Summe der Gewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs gleich dem Gewicht des zersetzten Wassers ist, so würde diese Thatsache beweisen, dass Wasserstoff und Sauerstoff die einzigen Bestandteile des Wassers sind und dass sie in dem angegebenen Gewichtsverhältnis in demselben enthalten sind. Dieser Beweis lässt sich auch dadurch führen, dass man die *Synthese* des Wassers ausführt, d. h. dass man Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigt. In welcher Weise dies geschehen kann, ist bereits auseinandergesetzt worden. Es wurde zuerst gezeigt, dass durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff Wasser entsteht. Dies beweist, dass das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, aber es beweist nichts über das Verhältnis der Mengen beider Gase, welche sich mit-

einander vereinigen. Es ist eine *qualitative Synthese.* Es sind jedoch andere Methoden beschrieben worden, die den Zweck hatten, nachzuweisen, in welchen Gewichts- und Volumverhältnissen sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Diese Methoden sind Beispiele von *quantitativen Synthesen.* Das Ergebnis dieser Methoden war, dass sich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis von 2 Volumen Wasserstoff zu 1 Volum Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Hieraus folgt also, dass die durch den elektrischen Strom bewirkte Zerlegung des Wassers eine vollständige ist.

Eigenschaften des Wassers. — Reines Wasser ist geschmacklos und geruchlos und in geringen Mengen farblos. Dicke Schichten dagegen besitzen eine blaue Farbe. Um dieselbe zu beobachten, muss man ein langes Rohr mit sorgfältig gereinigtem Wasser füllen und gegen das Licht durch dasselbe hindurchsehen. Auch das Wasser mancher Gebirgsseen hat eine deutlich blaue Farbe. Wenn das Wasser abgekühlt wird, so zieht es sich zusammen, bis es eine Temperatur von 4^0 erreicht hat. Bei dieser Temperatur hat es seine grösste Dichtigkeit. Wird es noch weiter abgekühlt, so dehnt es sich wieder aus, und das spezifische Gewicht des Eises ist etwas geringer als dasjenige des Wassers, so dass das Eis auf Wasser schwimmt. Wenn dies nicht der Fall wäre, so würde in kalten Klimaten grosse Gefahr sein, dass die Flüsse bis auf den Grund zufrieren. Da Eis und Wasser schlechte Wärmeleiter sind, so werden die tieferen Wasserschichten durch das Eis und das kalte Wasser unter dem Eise vor weiterer Abkühlung geschützt. Wasser kann unter die Gefriertemperatur oder 0^0 abgekühlt werden, wenn es frei von Luft ist und nicht erschüttert wird, oder wenn es in Kapillarröhren abgekühlt wird. Wenn Wasser, welches unter 0^0 abgekühlt ist, erschüttert wird, so verwandelt sich ein Teil desselben in Eis und die Temperatur steigt auf 0^0.

Wasser siedet unter einem Druck von 760 mm bei 100° C. Bei höherem Druck siedet es bei höherer und bei niedrigerem Druck bei niedrigerer Temperatur.

Chemische Eigenschaften des Wassers. — Das Wasser ist eine sehr beständige chemische Verbindung. Dass Wasserstoff und Sauerstoff eine grosse Anziehung aufeinander ausüben, beweist die bedeutende Wärmeentwickelung, welche bei der Vereinigung derselben stattfindet. Um es durch Wärme zu zerlegen, muss ebenso viel Wärme zugeführt werden, als bei der Bildung entwickelt wird. Bei hohen Temperaturen zerfällt es in seine Elemente. Die Zersetzung beginnt bei 1000° und ist bei 2500° halb vollendet. Die allmähliche Zersetzung einer chemischen Verbindung durch Wärme wird *Dissociation* genannt. Sie ist eine häufige Erscheinung in der Chemie und später werden wir Gelegenheit haben, dieselbe eingehender zu studieren. Wasser wird, wie wir gesehen haben, vollständig durch den elektrischen Strom und teilweise durch Einwirkung von Kalium, Natrium, bei höherer Temperatur auch von Eisen und Kohlenstoff zersetzt. Es verbindet sich direkt mit vielen Substanzen, wenn sich dieselben aus einer wässerigen Lösung in Krystallen ausscheiden (Krystallwasser). Mit anderen Substanzen vereinigt es sich zu bestimmten chemischen Verbindungen, den sogenannten Hydraten oder Hydroxyden. So vereinigen sich z. B. die Oxyde von Kalium, K_2O, und Natrium, Na_2O, unter bedeutender Wärmeentwickelung zu Kaliumhydroxyd, KOH, und Natriumhydroxyd, $NaOH$, denselben Verbindungen, die, wie man sich erinnern wird, durch Einwirkung der Elemente Kalium und Natrium auf Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff entstehen. Die Reaktionen zwischen den Oxyden und Wasser werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$K_2O + H_2O = 2KOH;$$
$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

Auch das Calciumoxyd, CaO, vereinigt sich unter Wärmeentwickelung mit Wasser, wie man bei dem Prozess des Kalklöschens beobachtet. Der Vorgang wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CaO + H_2O = CaO_2H_2 \text{ [oder } Ca(OH)_2\text{]}.$$

Das durch das Symbol $Ca(OH)_2$ bezeichnete Produkt ist Calciumhydroxyd oder gelöschter Kalk. In derselben Weise vereinigt sich Bariumoxyd, BaO, mit Wasser zu Bariumhydroxyd:

$$BaO + H_2O = BaO_2H_2 \text{ [oder } Ba(OH)_2\text{]}.$$

Wir werden bei unserem Studium der chemischen Reaktionen zahlreiche Beispiele dieser Art kennen lernen, und wir werden sehen, dass die Hydroxyde zwei der wichtigsten Klassen von Verbindungen bilden, die sogenannten *Säuren* und die *Basen*. Die Hydroxyde von Kalium, Natrium, Calcium und Barium sind Beispiele von Basen, während gewisse Hydroxyde, die Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff enthalten, Säuren sind, z. B. Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$, Salpetersäure, $NO_2(OH)$, und Kohlensäure, $CO(OH)_2$. Man nimmt nicht an, dass in diesen Hydroxyden das Wasser als solches enthalten ist. Viele von ihnen geben jedoch, wenn sie erhitzt werden, Wasser ab. Wenn z. B. Calciumhydroxyd zur Rotglut erhitzt wird, so zerfällt es der Gleichung

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$$

entsprechend in Calciumoxyd und Wasser. Je höher die Temperatur steigt, desto schwächer wird die Anziehung zwischen den Bestandteilen der Verbindung. Wenn eine Temperatur erreicht ist, bei welcher die Anziehung, welche der Wasserstoff auf den Sauerstoff ausübt, grösser ist, als die Anziehung, welche erforderlich ist, um die Bestandteile zusammenzuhalten, so bilden sich durch eine neue Anordnung der Bestandteile Verbindungen, die bei der höheren Temperatur beständig sind.

Wasser als Lösungsmittel. — Mit sehr vielen Substanzen bildet das Wasser unbeständige Verbindungen, deren Natur gegenwärtig nicht erklärt werden kann. Diese unbeständigen Lösungen sind die sogenannten *Lösungen*. Es ist bekannt, dass viele feste Substanzen, Flüssigkeiten und Gase, wenn sie in Wasser gebracht werden, verschwinden und farblose Flüssigkeiten bilden, die wie Wasser aussehen. Es gibt viele Lösungen, die dieselbe Farbe haben wie die gelöste Substanz, aber auch solche, die eine ganz andere Farbe haben wie die gelöste Substanz. Andererseits gibt es viele Substanzen, welche keine derartigen Verbindungen mit Wasser bilden oder die, wie man zu sagen pflegt, in Wasser unlöslich sind. In einer Lösung werden die Teilchen der gelösten Substanz in irgend einer Weise von den Teilchen der Flüssigkeit angezogen und in Verbindung gehalten. Wenn eine sehr geringe Menge einer Substanz in einer grossen Menge Wasser gelöst und die Lösung gründlich umgerührt wird, so ist die gelöste Substanz gleichmässig durch die Flüssigkeit verteilt, wie sich auf chemischem Wege nachweisen lässt. Dass die gelöste Substanz überall in der Lösung gegenwärtig ist, kann ausserdem mit Hilfe gewisser Farbstoffe, z. B. Fuchsin, gezeigt werden. Ein Tropfen einer konzentrierten Lösung der Substanz genügt, um einer grossen Menge Wasser eine deutliche und gleichmässige Farbe zu erteilen. Ein derartiger Versuch gibt eine Vorstellung davon, bis zu welchem Grade die Materie teilbar ist. Es muss selbstverständlich in jedem Tropfen der verdünnten Lösung etwas von dem Farbstoff enthalten sein, wenn auch nur eine Menge, die man gewöhnlich als unendlich klein zu bezeichnen pflegt. Während sich eine Lösung, wie es scheiut, ohne Grenze verdünnen lässt, ohne dass die gelöste Masse aufhört, gleichmässig durch die Flüssigkeit verteilt zu sein, gibt es andererseits eine Grenze für die Menge der Substanz, welche gelöst werden kann. Diese Menge ändert sich mit der Tem-

peratur und bei Gasen auch mit dem Druck. Manche Substanzen sind leicht, andere schwer löslich. Wenn die Lösungen gekocht werden, so verdampft das Wasser und die gelöste Substanz bleibt zurück, wenn sie ein nichtflüchtiger fester Körper ist. Wenn dagegen die gelöste Substanz eine Flüssigkeit ist, so findet eine teilweise Trennung statt, und der Grad dieser Trennung hängt wesentlich von dem Unterschied in den Siedepunkten des Wassers und der gelösten Flüssigkeit ab. Eine vollständige Trennung zweier Flüssigkeiten durch Sieden ist schwierig und in den meisten Fällen unmöglich. Wenn endlich die gelöste Substanz ein Gas ist, so entweicht dasselbe in der Regel, wenn die Lösung erwärmt wird. In manchen Fällen wird dagegen Wasser abgegeben und das Gas bleibt gelöst, so dass in diesem Falle die Lösung konzentrierter wird. Wenn eine gewisse Konzentration erreicht ist, so geht eine Lösung des Gases über. Wahrscheinlich ist in diesen Fällen das Gas mit dem Wasser chemisch verbunden. Die Lösungen unterscheiden sich, wie es scheint, sowohl von den eigentlichen chemischen, als auch von den mechanischen Gemischen durch mehrere wichtige Eigenschaften. Die Bestimmtheit der Zusammensetzung ist anscheinend ein Kennzeichen der chemischen Verbindungen oder wenigstens einer grossen Anzahl von Verbindungen, die wir chemische Verbindungen nennen. Dagegen haben die Lösungen keine bestimmte Zusammensetzung. Wir können jede beliebige Menge einer Substanz von dem kleinsten Teilchen bis zu einer gewissen festen Menge lösen und die entstehenden Lösungen sind gleichförmig und ebenso gut wahre Lösungen wie diejenige, welche die grösste Menge enthält, die überhaupt gelöst werden kann. In einem mechanischen Gemisch dagegen können die Bestandteile in jedem beliebigen Verhältnis enthalten sein, was bei Lösungen nicht der Fall ist. Die Natur der Lösungen bildet gegenwärtig den Gegenstand von Untersuchungen und es ist zu hoffen, dass dieselbe

alsbald aufgeklärt und die Beziehung zwischen einer chemischen Vereinigung und dem Vorgang der Lösung erkannt wird.

Lösung befördert die chemische Wirkung. — Wenn man zwei feste Substanzen chemisch auf einander einwirken lassen will, so ist es oft vorteilhaft, dieselben in gelöstem Zustand zusammenzubringen. Wenn die festen Substanzen miteinander gemischt werden, so bleiben die Teilchen in merklicher Entfernung voneinander, so fein man auch das Gemisch pulverisieren mag. Wenn dagegen die Substanzen gelöst und die Lösungen zusammengegossen werden, so bewegen sich die Flüssigkeitsteilchen so frei durch einander, dass sie in innige Berührung kommen und so die chemische Einwirkung erleichtern. Manche Substanzen, die gar nicht aufeinander einwirken, wenn sie im trockenen Zustand zusammengebracht werden, wirken sehr leicht aufeinander ein, wenn sie in Lösung zusammengebracht werden. Wenn man eine Reaktion, die zwischen gelösten Substanzen stattfindet, durch eine Gleichung ausdrückt, so nimmt man auf das Wasser gewöhnlich keine Rücksicht. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass das Wasser an dem Vorgang chemisch beteiligt ist. In welcher Weise es ausser durch die lösende Wirkung an dem Vorgang teilnimmt, ist allerdings bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Es ist sehr leicht möglich, dass die Bestandteile einer Verbindung, wenn sie in Form einer Lösung mit Wasser verbunden sind, nicht so fest zusammengehalten werden als im festen Zustand, und dass dies ein Grund ist, weshalb die chemische Einwirkung durch den Zustand der Lösung erleichtert wird. Da jedoch die Substanzen, welche wir aufeinander einwirken lassen, sowie das Endprodukt, welches man erhält, in der Regel wasserfrei sind, durch welche Zwischenstufen auch die Reaktion verlaufen sein mag, so drückt man die Reaktion gewöhnlich

durch eine Gleichung aus, in welcher das Wasser nicht vorkommt. Wenn z. B. Chlorwasserstoffsäure auf Zink einwirkt, so entsteht Zinkchlorid, und Wasserstoff wird frei. Was wir Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure nennen, ist eine Lösung von gasförmigem Chlorwasserstoff, HCl, in Wasser. Wenn wir diese Flüssigkeit auf Zink einwirken lassen, so besteht der chemische Vorgang, welchen wir bemerken, darin, dass Wasserstoff entweicht und Zinkchlorid entsteht, welches gelöst bleibt. Diese Reaktion ist anscheinend unabhängig vom Wasser und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H.$$

Man schreibt solche Reaktionen oft in der folgenden Weise, um auszudrücken, dass Wasser gegenwärtig ist:

$$Zn + 2HCl + Aq = ZnCl_2 + 2H + Aq \text{ oder}$$
$$Zn + 2HCl + H_2O = ZnCl_2 + 2H + H_2O.$$

Es ist indessen, wie man sieht, hierbei kein Versuch gemacht, anzugeben, welche Rolle das Wasser spielt. Es ist gegen diese Schreibweise nichts einzuwenden, doch ist es fraglich, ob durch sie der Wert der chemischen Gleichungen erhöht wird.

Natürliches Wasser. — Alles in der Natur vorkommende Wasser ist mehr oder weniger unrein, d. h. es enthält gewisse Substanzen in Lösung. Zunächst löst das Wasser, welches der Luft ausgesetzt ist, etwas von den Gasen auf, aus denen die Luft besteht, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd. Sodann kommt das natürliche Wasser notwendigerweise mit der Erde in Berührung, und es löst daher einige erdige Substanzen auf. Endlich kommt manches Wasser mit pflanzlichen und tierischen Substanzen in Berührung und löst auch von diesen einige auf. Das Wasser, welches von der Oberfläche der Naturkörper in Gestalt von Dampf emporsteigt, ist fast chemisch rein. Wenn dasselbe

in Form von Regen niederfällt, so nimmt es gewisse Substanzen aus der Luft auf und daher ist das zuerst niederfallende Wasser verunreinigt. Nach kurzer Zeit ist jedoch die Luft gewaschen und das niederfallende Wasser ist dann fast chemisch rein. In Berührung mit unlöslichen Gesteinen, z. B. Quarzit oder Sandstein, bleibt es rein. Daher ist das Wasser von Gebirgsbächen, die über Sandstein fliessen, in der Regel sehr rein. Wasser, welches über Kalksteine fliesst, enthält Kalk gelöst oder es ist »hart«. Eine ähnliche Veränderung erleidet das Wasser, wenn es mit Gips oder Magnesiumsulfat in Berührung kommt. Bei Besprechung der Calcium- und Magnesiumverbindungen werden wir auf die Härte des Wassers zurückkommen. Die verschiedenen Arten von Mineralquellen entstehen dadurch, dass das Wasser in der Erde mit gewissen löslichen Substanzen in Berührung kommt. Die Substanzen, welche am häufigsten in natürlichem Wasser gelöst vorkommen, sind Kohlensäure, Natriumkarbonat, Natriumsulfat oder Glaubersalz, Natriumchlorid oder Kochsalz, Magnesiumsulfat oder Bittersalz, Eisenkarbonat und Schwefelwasserstoff. *Säuerlinge* sind Wasser, die viel Kohlensäure enthalten und die an der Luft Kohlendioxyd abgeben. *Eisenwasser* ist Wasser, welches eine Eisenverbindung gelöst enthält. *Schwefelwasser* enthält Schwefelwasserstoff. Kochsalz oder Steinsalz kommt auf der Erde an verschiedenen Orten in grossen Mengen vor. Da es in Wasser leicht löslich ist, so ist es in vielen Flüssen enthalten, und da die meisten Flüsse ihren Weg nach dem Ozean finden, so erkennen wir in diesem Umstande einen Grund, weshalb das Meereswasser salzhaltig ist.

Das Wasser der Flüsse wird nicht selten durch die Nähe menschlicher Wohnungen stark verunreinigt. Das aus der Umgebung der Wohnungen abfliessende Wasser findet leicht seinen Weg in einen benachbarten Fluss. Die auf diese Weise dem Flusswasser zugeführten Substanzen erleiden eine

Zersetzung und es entstehen mehr oder weniger bedeutende Mengen neuer Produkte, von denen einige, wenn sie in den menschlichen Organismus gelangen, vorübergehende Störungen oder ernstliche Krankheiten verursachen. In grossen Städten, die an dem Ufer eines Flusses liegen, kommt es nicht selten vor, dass das Flusswasser als Trinkwasser dient, und ebenso häufig kommt es vor, dass das Wasser des Flusses durch Abflusswasser verunreinigt ist. Verunreinigtes Flusswasser wird nach und nach in Berührung mit der Luft wieder rein, indem die Substanzen tierischen und pflanzlichen Ursprungs, durch welche es verunreinigt ist, langsam oxydiert und in unschädliche Produkte verwandelt werden. Wenn Wasser als Trinkwasser benutzt werden soll, darf man sich jedoch nicht zu sehr auf diesen Reinigungsprozess verlassen. Der Trinkwasserfrage ist in der letzten Zeit grosse Aufmerksamkeit zugewendet worden, und man hat es ohne Zweifel häufig für Krankheiten verantwortlich gemacht, mit denen es wenig oder gar nichts zu thun hat. An manchen Orten hat man den Krieg gegen die Wasserleitungen soweit getrieben, dass diejenigen, welche es sich gestatten können, nur künstlich gereinigtes und destilliertes Wasser trinken. Es ist ohne Zweifel gut, wenn man bei dem Genuss von Trinkwasser vorsichtig ist, doch braucht diese Vorsicht gerade keine übertriebene zu sein.

Gutes und schlechtes Trinkwasser. — Ein gutes Trinkwasser soll geruchlos und geschmacklos sein und nichts enthalten, was einen schädlichen Einfluss auf den menschlichen Organismus ausüben kann. Es ist jedoch schwer, durch chemische Mittel zu entscheiden, ob das Wasser etwas schädliches enthält oder nicht, da es eine äusserst geringe Menge einer höchst schädlichen Substanz, z. B. einen Krankheitskeim enthalten kann, den die chemische Analyse zu entdecken unfähig ist. Andererseits kann Wasser, welches

durch Abzugswasser bedeutend verunreinigt ist, unschädlich sein, und doch würde man das letztere als »schlecht«, das erstere als »gut« bezeichnen. Die in der Trinkwasserfrage von den Chemikern allgemein befolgte Regel ist die, dass jedes Wasser, welches durch Abzugswasser verunreinigt ist, für schädlich erklärt wird. Solche Verunreinigungen lassen sich in der Regel durch Analyse oder durch Analyse und Untersuchung der Quellen entdecken.

Reinigung des Wassers. — Unreines Wasser kann, wie bereits gesagt wurde, durch natürliche Einflüsse reiner werden. Künstlich kann man es trinkbar machen, indem man es durch Substanzen wie Holzkohle, Sand, schwammiges Eisen u. dergl. filtriert. Jedes Filter, woraus es auch bestehen mag, bleibt jedoch nicht beliebig lange wirksam. Da es die im Wasser enthaltenen schädlichen Substanzen zurückbehält, wird es nach einiger Zeit selbst zu einer Quelle der Verunreinigung. Vollkommen reines Wasser, wie es bei chemischen Arbeiten gebraucht wird, stellt man durch Destillation von natürlichem Wasser dar. Der Prozess der Destillation besteht darin, dass man dies Wasser zum Sieden erhitzt und den Dampf durch ein von kaltem Wasser umgebenes Rohr oder System von Röhren strömen lässt. Das durch Verdichtung des Dampfes gebildete Wasser ist nahezu chemisch rein. Selbstverständlich müssen die Röhren, in denen die Verdichtung des Dampfes stattfindet, aus einem Material bestehen, auf welche das Wasser in keiner Weise einwirkt. Man benutzt Röhren aus Glas, Zinn oder Platin. Vollkommen chemisch reines Wasser ist selbst in den besten chemischen Laboratorien eine seltene Substanz. Die geringen Verunreinigungen des destillierten Wassers sind indessen unter gewöhnlichen Umständen ohne besondere Bedeutung.

SECHSTES KAPITEL.

Konstitution der Materie. Atomtheorie. Atome und Moleküle. Konstitution. Valenz.

Aeltere Ansichten. — In früheren Zeiten gab es zwei verschiedene Ansichten über die letzte Konstitution der Materie. Nach der einen ist die Materie unendlich teilbar, nach der anderen dagegen gibt es eine Grenze für die Teilbarkeit, d. h. bei fortgesetzter Teilung kommt man zuletzt auf kleinste Teilchen, die nicht weiter teilbar sind. Diese kleinsten Teilchen nannte man *Atome* (ἄτομος, unteilbar). Solange die Konstitution der Materie nur ein Gegenstand der Spekulation war, fehlte den Atomen eine physikalische Grundlage, und sie waren nur metaphysische Begriffe. Die Thatsachen, von denen wir durch gewöhnliche Beobachtung Kenntnis erhalten, liefern keinen Beweis für oder gegen die Existenz der Atome und ohne verfeinerte Beobachtungen über die Eigenschaften der Materie kann die Frage gar nicht oder nur wenig gefördert werden, so sehr wir sie auch diskutieren mögen. So kam es, dass die Atomtheorie bis zum Anfang unseres Jahrhunderts das blieb, was sie war, als sie zuerst aufgestellt wurde, und in dieser Gestalt war sie für die Chemie von geringem Werte.

Die Atomtheorie Daltons. — Am Anfange dieses Jahrhunderts entdeckte, wie wir bereits wissen, Dalton das Gesetz der multiplen Proportionen. Sowohl dieses, als auch das Gesetz der bestimmten Proportionen bedurfte der Erklärung. Die Fragen, welche beantwortet werden mussten,

waren: (1) Warum verbinden sich die Elemente nach bestimmten Gewichtsverhältnissen? (2) Warum stehen, wenn sich zwei Elemente in mehr als einer Weise miteinander verbinden, die relativen Gewichtsmengen, welche in den verschiedenen Fällen in Verbindung treten, in einfachen Verhältnissen zu einander? und (3) Welches ist die Bedeutung der Zahlen, die die Verbindungsgewichte ausdrücken? Dalton erkannte, dass sich die genannten Thatsachen vermittelst der Atomtheorie erklären lassen, während sie mit Hilfe der Theorie, dass die Materie unendlich teilbar ist, nicht erklärt werden können. Man braucht nur anzunehmen, dass jedes Element aus Teilchen besteht, welche in chemischen Prozessen nicht teilbar sind, und dass diese Teilchen oder Atome bestimmte Gewichte haben. Es muss angenommen werden, dass die Atome eines und desselben Elementes dasselbe Gewicht, dass dagegen die Atome verschiedener Elemente verschiedenes Gewicht haben. Dalton nahm nun an, dass bei einer chemischen Vereinigung die Reaktion zwischen den Atomen stattfindet. Der einfachste Fall ist der, dass sich jedes Atom des einen Elementes mit einem Atom des anderen verbindet. Ausserdem kann aber auch der Fall eintreten, dass sich ein Atom des einen Elementes mit zwei Atomen eines anderen verbindet, oder dass sich zwei Atome des einen mit drei Atomen des anderen verbinden u. s. w. Wir wollen annehmen, zwei Elemente A und B vereinigten sich in der einfachsten Weise, d. h. je ein Atom des einen mit einem Atom des anderen, und die Gewichte der Atome beider Elemente verhielten sich wie 1 : 10. Dann muss offenbar die Verbindung AB aus 1 Gewichtsteil von A und 10 Gewichtsteilen von B bestehen, einerlei ob sich eine geringe oder eine grosse Menge der Verbindung bildet, und einerlei, in welchen Gewichtsverhältnissen die Elemente zusammengebracht werden. Wenn sie im Verhältnis ihrer Atomgewichte (1 : 10) zusammengebracht würden, so würde

von keinem der beiden Elemente etwas im unverbundenen Zustand zurückbleiben, nachdem der Vorgang der Vereinigung stattgefunden hat. Wenn dagegen von einem der beiden Elemente eine grössere Gewichtsmenge als die angegebene genommen würde, so würde der Ueberschuss im unverbundenen Zustand übrig bleiben. Wir wissen, dass dieser aus der Theorie gezogene Schluss mit den Thatsachen in Einklang steht. Von dem Element B müssen genau soviel Atome vorhanden sein als von dem Element A, wenn alle Atome des einen Elementes sich mit Atomen des anderen vereinigen sollen. Jedes Atom von B wiegt aber zehnmal soviel als jedes Atom von A, folglich muss auch die Gesamtmasse von B, welche in Verbindung tritt, zehnmal soviel wiegen als die Masse von A, mit der sie sich vereinigt. Es kann aber möglich sein, dass dieselben beiden Elemente noch andere Verbindungen miteinander bilden. Wenn A und B die Atome der Elemente vorstellen, und wenn wir annehmen, dass diese Atome chemisch unteilbar sind, so müssen die anderen Verbindungen durch Symbole wie AB_2, A_2B, AB_3, A_3B, A_2B_3 u. s. w. ausgedrückt werden. Diese Symbole bedeuten Verbindungen, in denen 2 Atome von B mit 1 Atom von A, 2 Atome von A mit 1 Atom von B, 3 Atome von B mit 1 Atom von A, 3 Atome von A mit 1 Atom von B, 2 Atome von A mit 3 Atomen von B verbunden sind u. s. w., oder sie bedeuten Verbindungen, in denen 20 Gewichtsteile von B mit 1 Gewichtsteil von A, 2 Gewichtsteile von A mit 10 Gewichtsteilen von B, 30 Gewichtsteile von B mit 1 Gewichtsteil von A, 3 Gewichtsteile von A mit 10 Gewichtsteilen von B, 2 Gewichtsteile von A mit 30 Gewichtsteilen von B verbunden sind u. s. w. Wenn daher die von Dalton aufgestellte Atomtheorie richtig ist, so müssen sich offenbar die Elemente den Gesetzen der bestimmten und multiplen Proportionen gemäss miteinander verbinden und die Zahlen, welche die Verbindungsgewichte

der Elemente ausdrücken, müssen entweder in demselben Verhältnis wie die Atomgewichte stehen oder jedenfalls müssen, wie sogleich gezeigt werden soll, die Atomgewichte, d. h. die relativen Gewichte der Atome zu den Verbindungsgewichten in naher Beziehung stehen.

Nutzen einer Theorie. — Die Beziehung einer Theorie zu den Thatsachen ist eine sehr einfache, allein sie wird häufig missverstanden. Diese Beziehung mag an dem vorliegenden Falle erläutert werden. Durch sorgfältige Untersuchung einer Anzahl von chemischen Verbindungen wurde nachgewiesen, dass in jeder derselben dieselben Elemente stets in demselben Gewichtsverhältnis enthalten sind. Man nahm infolge dessen an, dass dies bei allen chemischen Verbindungen der Fall sei, und als man bei weiteren Untersuchungen diese Annahme bestätigt fand, wurde das Gesetz der bestimmten Proportionen aufgestellt. Dieses Gesetz ist einfach der Ausdruck für eine in allen untersuchten Fällen erkannte Thatsache, es ist frei von jeder Spekulation. Es lässt sich allerdings einwenden, dass die Gültigkeit des Gesetzes nicht für alle Fälle erwiesen ist und dass daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass es für einen der nicht untersuchten Fälle nicht gilt. Es ist hierauf zu antworten, dass es für alle Fälle gilt, die untersucht worden sind, und dass die Anzahl dieser Fälle eine sehr grosse ist. Das Gesetz ist für den gegenwärtigen Zustand unseres Wissens richtig, und dies ist alles, was wir überhaupt von einem Gesetz verlangen können. Weitere Untersuchungen führten dann zur Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Auch dieses ist ein Ausdruck für Thatsachen, die in allen untersuchten Fällen erkannt worden sind. Beide Gesetze sprechen nur eine Thatsache aus. Wenn wir aber an diesem Punkt angekommen sind, so fragen wir, auf welche Weise sich die in diesen Gesetzen ausgesprochenen Thatsachen

erklären lassen? Durch Experimente kommen wir nicht über diese Thatsachen hinaus, dagegen können wir uns in Gedanken eine Ursache vorstellen und dann untersuchen, ob diese eingebildete Ursache zur Erklärung der Thatsachen ausreicht. Dies ist es, was Dalton that. Er nahm an, die Materie sei aus Atomen von bestimmten Gewichten zusammengesetzt, und die chemische Vereinigung finde zwischen diesen Atomen statt. Diese in Gedanken angenommene Ursache ist die *Atomtheorie*. Sie drückt keine durch Untersuchung ermittelte Thatsache aus. Sie mag buchstäblich richtig sein oder nicht, jedenfalls ist es die beste Annahme über die Ursache der Grundgesetze der Chemie, die je gemacht worden ist, und sie liefert ein sehr bequemes Mittel, die Thatsachen der Chemie theoretisch zu erklären. Die Atomtheorie wurde alsbald nach ihrer Aufstellung durch Dalton von fast allen Chemikern angenommen. Sie hat die Auffindung neuer Untersuchungsmethoden befördert und viel zur Entwickelung der Chemie beigetragen. Jede Theorie, die mit den Thatsachen in Einklang steht und die bei der Entdeckung neuer Thatsachen behilflich ist, ist wertvoll, einerlei ob sie schliesslich als richtig oder als falsch erkannt wird. Eine falsche Theorie kann natürlich auch viel Schaden anrichten, da sie zu einer falschen Erklärung der beobachteten Thatsachen führt, und so den Fortschritt der Wissenschaft verzögert.

Atomgewichte und Verbindungsgewichte. — Wenn die Atomtheorie richtig ist, so müssen die Atome eines jeden Elementes bestimmte Gewichte haben, und die Bestimmung dieser Atomgewichte muss offenbar von grosser Wichtigkeit sein. Durch die Analyse von Verbindungen können wir nur die Gewichtsmengen bestimmen, nach denen sich die Elemente miteinander verbinden. Können wir in dieser Weise die Atomgewichte bestimmen? Vor allen Dingen ist die Möglichkeit ausgeschlossen, die absoluten Gewichte der Atome

zu bestimmen. Das, was wir möglicherweise bestimmen können, sind die relativen Gewichte derselben. Da der Wasserstoff von allen Elementen mit der kleinsten relativen Gewichtsmenge in Verbindung tritt, so wird sein Atomgewicht als Einheit angenommen, und das Problem, welches wir zu lösen haben, besteht darin, zu ermitteln, wievielmal die Atome der anderen Elemente schwerer sind als das Wasserstoffatom. Wenn sich jedes Element nur in *einem* Gewichtsverhältnis mit dem Wasserstoff verbände, so wäre das Problem ein verhältnismässig einfaches. Die drei Elemente Chlor, Brom und Jod z. B. bilden mit Wasserstoff nur je eine Verbindung. Dieselben enthalten beziehungsweise

1	Teil	Wasserstoff	auf	35.37	Teile Chlor;
1	»	»	»	79.76	» Brom;
1	»	»	»	126.54	» Jod.

Es liegt kein Grund für die Annahme vor, dass in diesen Verbindungen die Elemente anders als in der einfachsten Weise verbunden sind, d. h. dass jedes Atom Wasserstoff mit *einem* Atom Chlor zu Chlorwasserstoff verbunden ist u. s. w. Wenn dies richtig ist, so muss das Chloratom 35.37mal, das Bromatom 79.76mal und das Jodatom 126.54mal so schwer sein als das Wasserstoffatom, mit anderen Worten, die Atomgewichte von Chlor, Brom und Jod müssen beziehungsweise 35.37, 79.76 und 126.54 sein. Wir wissen jedoch nicht, ob die Elemente in diesen Verbindungen in der einfachsten Weise verbunden sind oder nicht. Es ist, soviel wir wissen, auch möglich, dass sich ein Atom Wasserstoff mit zwei oder drei Atomen Chlor, oder dass sich ein Atom Chlor mit zwei oder drei Atomen Wasserstoff verbindet. Da wir aber über diesen Punkt nichts wissen, so ist die einfachste Annahme gemacht worden.

Für den Sauerstoff ist das Problem schon weniger einfach. Im Wasser ist 1 Teil Wasserstoff mit 7.98 Teilen Sauerstoff verbunden. Hieraus könnten wir natürlich den

Schluss ziehen, dass 7.98 das Atomgemicht des Sauerstoffs ist. Allein bei weiterem Studium zeigt es sich, dass dieser Schluss nicht gerechtfertigt ist. Wasserstoff und Sauerstoff bilden noch eine zweite Verbindung, das Wasserstoffdioxyd oder Wasserstoffsuperoxyd, welches 15.96 Teile Sauerstoff und 1 Teil Wasserstoff enthält. Dies liesse sich nach der Atomtheorie durch die Annahme erklären, dass die Zusammensetzung des Wassers und des Wasserstoffdioxyds beziehungsweise durch die Formeln HO und HO_2 ausgedrückt wird. Das Atomgewicht des Sauerstoffs kann aber auch 15.96 sein. In diesem Falle würde die Formel für das Wasser H_2O und die Formel für das Wasserstoffdioxyd HO sein. Die blosse Analyse dieser Verbindungen genügt nicht, um zu entscheiden, welche dieser beiden Annahmen den Vorzug verdient. Um die Atomgewichte zu bestimmen, muss daher ausser der Zusammensetzung der Verbindungen noch etwas anderes bekannt sein. Die Zahlen, welche die Verbindungsgewichte ausdrücken, sind jedoch entweder mit den Atomgewichten identisch, oder sie stehen in einem einfachen Verhältnis zu denselben.

Moleküle. — Aus gewissen Erscheinungen des Lichts, der Elektrizität, aus Beobachtungen an Flüssigkeitshäutchen und aus dem Verhalten der Gase haben die Physiker den Schluss gezogen, dass die Materie nicht kontinuierlich ist, sondern dass sie aus kleinen Teilchen, den sogenannten *Molekülen* besteht. Unter einem Gasmolekül versteht man *diejenige kleine Menge einer Substanz, die sich als ganzes bewegt, so dass die Teile derselben, wenn sie überhaupt aus solchen besteht, sich nicht von einander trennen, wenn in dem Gase beliebige Bewegungen stattfinden.* Auf die physikalischen Thatsachen, auf welche sich diese Molekulartheorie stützt, kann hier nicht näher eingegangen werden. Es mag nur hervorgehoben werden, dass sie die einzige Theorie ist, durch welche sich das Verhalten der Gase erklären lässt.

Avogadro'sches Gesetz. — Die Thatsache, dass alle Gase unter dem Einfluss von Aenderungen der Temperatur und des Druckes dasselbe Verhalten zeigen, lässt sich nur durch die Annahme erklären, *dass gleiche Volume von allen Gasen und Dämpfen bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck dieselbe Anzahl von kleinsten Massenteilchen oder Moleküle enthalten.*

Der Satz ergibt sich aus der wohlbegründeten Molekulartheorie der Gase. Er wurde ursprünglich von dem italienischen Chemiker Avogadro aufgestellt und durch chemische und physikalische Thatsachen begründet. Man nennt ihn daher gewöhnlich die Avogadro'sche Hypothese oder das Avogadro'sche Gesetz. Etwas später wurde derselbe Satz von dem französischen Physiker Ampère ausgesprochen, weshalb er auch zuweilen das Ampère'sche Gesetz genannt wird. Ein absoluter Beweis für die Richtigkeit desselben lässt sich nicht erbringen, aber es steht mit einer grossen Anzahl bekannter Thatsachen in Einklang, und es ist ohne Zweifel richtig, wenn die Molekulartheorie der Materie richtig ist. Es bildet daher eine zuverlässige Grundlage für weitere Schlüsse, die das Problem der Atomgewichtsbestimmung betreffen.

Unterschied zwischen Molekülen und Atomen. — Die kleinsten Teilchen oder Moleküle einer chemischen Verbindung, z. B. Wasser oder Chlorwasserstoff, müssen natürlich aus noch kleineren Teilchen zusammengesetzt sein. Das kleinste Teilchen Wasser muss kleinere Teilchen Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, und das kleinste Teilchen Chlorwasserstoff muss kleinere Teilchen Wasserstoff und Chlor enthalten. Diese kleinsten Teilchen, aus denen die Moleküle bestehen, sind die Atome. Die Moleküle der Verbindungen sind nach dieser Ansicht aus den Atomen der Elemente zusammengesetzt. Die Elemente selbst bestehen aber, wie im

folgenden gezeigt werden wird, höchst wahrscheinlich ebenfalls aus Molekülen, die aus Atomen von derselben Art zusammengesetzt sind. In einigen Fällen allerdings ist das Molekül mit dem Atom identisch. Der Unterschied zwischen einer Verbindung und einem Element ist also im allgemeinen der, dass das Molekül der Verbindung aus verschiedenartigen Atomen besteht, während das Molekül eines Elementes aus gleichartigen Atomen oder in einigen Fällen aus einem einzigen Atom besteht. Im allgemeinen existieren die Atome nicht im freien oder unverbundenen Zustand, sondern wenn sie bei einem chemischen Prozess frei werden, vereinigen sie sich zu Molekülen. Der Begriff des Atoms lässt sich daher in folgender Weise definieren:

Die Atome sind die unteilbaren Bestandteile der Moleküle. Sie sind die kleinsten Teilchen der Elemente, welche an chemischen Reaktionen teilnehmen und sind zum grössten Teil unfähig, im freien Zustand zu existieren, indem sie im allgemeinen mit anderen gleichartigen oder verschiedenartigen Atomen verbunden sind.

Es kann nicht ausdrücklich genug hervorgehoben werden, dass sich die Ansichten über die Beziehungen zwischen Molekülen und Atomen auf ein äusserst umfangreiches und angestrengtes Studium der Thatsachen stützen, und dass ein volles Verständnis des Wertes derselben nur durch das Studium dieser Thatsachen selbst erreicht werden kann. Diese Ansichten haben mit der Erweiterung und Vertiefung unserer Kenntnis der Thatsachen immer mehr Bestätigung gefunden. Wir werden sogleich sehen, welchen Dienst uns diese Ansichten, wenn wir sie als richtig betrachten, bei der Bestimmung der Atomgewichte leisten.

Molekulargewichte. — Wenn gleiche Volume von Gasen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, so hat man, um die relativen Ge-

wichte der Moleküle der Gase zu ermitteln, nur nötig, die Gewichte gleicher Volume derselben zu bestimmen. Wenn wir z. B. je ein Liter von drei Gasen wiegen und finden, dass sich die Gewichte wie 1 : 2 : 3 verhalten, so folgt, dass sich auch die Molekulargewichte dieser drei Gase wie 1:2:3 verhalten, d. h. das Molkekül des zweiten Gases ist zweimal so schwer, und das Molekül des dritten Gases ist dreimal so schwer als das Molekül des ersten. Um die relativen Gewichte der Moleküle von Substanzen, die gasförmig sind, oder die sich in Gase verwandeln lassen, zu bestimmen, hat man daher nur nötig, die Gewichte gleicher Volume zu bestimmen. Zur Bezeichnung der Molekulargewichte können wir beliebige Zahlen benutzen, welche die durch Versuche ermittelten Verhältnisse ausdrücken. Wenn wir aber das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich **1** setzen, so muss auch unserem System der Molekulargewichte diese Einheit zu Grunde liegen, d. h. das Molekulargewicht einer Verbindung muss angeben, wievielmal schwerer das Molekül ist als ein Atom Wasserstoff. Wenn wir z. B. sagen, die Molekulargewichte von Wasser und Chlorwasserstoffsäure seien beziehungsweise 17.96 und 36.37, so heisst das, dass durch diese Zahlen die Gewichte der Moleküle von Wasser und Chlorwasserstoffsäure angegeben werden, wenn das Gewicht eines Atoms Wasserstoff gleich 1 gesetzt wird. Wenn nun das Molekül Wasserstoff mit dem Atom identisch wäre, mit anderen Worten, wenn das Molekulargewicht gleich 1 wäre, so wäre die Bestimmung der Molekulargewichte anderer Gase etwas höchst einfaches. Man hätte nur das Gewicht eines bestimmten Volums Wasserstoff zu bestimmen und die Gewichte gleicher Volume der anderen Gase mit demselben zu vergleichen. Wenn man finden würde, dass das Gewicht eines gewissen Volums einer Verbindung 10mal so schwer ist als ein gleiches Volum Wasserstoff, so würde folgen, dass das Molekulargewicht der Substanz 10 ist. Es lässt sich

aber ohne Schwierigkeit beweisen, dass das Molekül und das Atom Wasserstoff nicht identisch sind. Wenn sich ein bestimmtes Volum Wasserstoff mit Chlor verbindet, so vereinigt es sich mit einem gleichen Volum dieses Elementes und das Volum der entstehenden Verbindung ist gerade so gross wie die Summe der Volume der beiden Bestandteile. Diese Thatsachen lassen sich in folgender Weise graphisch darstellen:

<table>
<tr><td>1 Vol.
H</td><td rowspan="2">vereinigen sich
und bilden</td><td>1 Vol.
HCl</td><td rowspan="2">2 Volume
Chlorwasser-
stoffgas.</td></tr>
<tr><td>1 Vol.
Cl</td><td>1 Vol.
HCl</td></tr>
</table>

Nach dem Avogadro'schen Gesetz enthalten aber gleiche Volume aller Gase dieselbe Anzahl von Molekülen. Wenn daher in einem gewissen Volum Wasserstoff irgend eine bestimmte Anzahl, z. B. 100 Moleküle enthalten sind, so sind in dem gleichen Volum Chlor ebenfalls 100 Moleküle, und in den beiden Volumen Chlorwasserstoffgas, welche man erhält, 200 Moleküle der Verbindung enthalten. Aus 100 Molekülen Wasserstoff und 100 Molekülen Chlor entstehen also 200 Moleküle Chlorwasserstoffgas. In jedem Molekül Chlorwasserstoff muss aber mindestens ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor enthalten sein. Die 200 Moleküle müssen also mindestens 200 Atome Wasserstoff und 200 Atome Chlor enthalten. Diese 200 Atome Wasserstoff sind aber aus 100 Molekülen gekommen, und dasselbe gilt für das Chlor. *Folglich muss jedes Molekül Wasserstoff und jedes Molekül Chlor aus mindestens zwei Atomen bestehen*, oder — so können wir sagen — wenn das Molekül Chlorwasserstoff ein Atom Wasserstoff enthält, so enthält das Molekül Wasserstoff zwei Atome Wasserstoff. Die Annahme, dass das Molekül Wasserstoff zweimal so schwer als das Atom ist, genügt bei dem gegenwärtigen Stand unserer

Kenntnisse allen Anforderungen. Aus dem Gesagten ergibt sich für die Bestimmung der Molekulargewichte die folgende Regel. Man bestimmt das spezifische Gewicht der gasförmigen Substanz in Beziehung auf Wasserstoff und multipliziert das Resultat mit 2. So ist z. B. das spezifische Gewicht des Wasserdampfes auf Wasserstoff bezogen 8.98, d. h. ein gegebenes Volum Wasserdampf wiegt 8.98mal soviel als dasselbe Volum Wasserstoff. Da aber das Molekulargewicht des Wasserstoffs 2 ist, so muss das Molekulargewicht des Wassers 17.96 sein. Da das spezifische Gewicht von Gasen häufig auf Luft bezogen wird, so ist es wünschenswert, die Beziehung zwischen diesen und den auf Wasserstoff bezogenen Zahlen zu kennen. Das spezifische Gewicht des Wasserstoffs auf Luft bezogen ist 0.06926. Die Gewichte gleicher Volume Wasserstoff und Luft verhalten sich wie 0.06926 : 1, oder wie 1 : 14.44. Will man also die auf Luft als Einheit bezogenen spezifischen Gewichte auf die Wasserstoffeinheit umrechnen, so muss man sie mit 14.44 multiplizieren. So ist z. B. das spezifische Gewicht des Wasserdampfes auf Luft bezogen 0.623. Folglich ist das spezifische Gewicht des Wasserdampfes auf Wasserstoff als Einheit bezogen 0.623 ×, 14 44 = 9. Multipliziert man nun dieses spezifische Gewicht mit 2, so erhält man das Molekulargewicht. Natürlich kann man das auf Luft bezogene spezifische Gewicht sofort mit 28.88 multiplizieren. Die folgende Tabelle enthält die Molekulargewichte einiger Elemente und Verbindungen, die in der angegebenen Weise bestimmt worden sind.

Name	Sp. Gew. H = 1	Molekulargewicht	Molekularformel
Wasserstoff	1	2	H_2
Stickstoff	14.01	28.02	N_2
Wasser	8.98	17.96	H_2O
Chlorwasserstoff	18.06	36.12	HCl
Ammoniak	8.62	17.24	NH_3

Bayerische Staatsbibliothek München

Name	Sp. Gew. H = 1	Molekulargewicht	Molekularformel
Sumpfgas	8.04	16.08	CH_4
Kohlenoxyd	13.98	27.96	CO
Kohlendioxyd	22.08	44.16	CO_2.

Ableitung der Atomgewichte aus den Molekulargewichten. — Wenn wir das Molekulargewicht eines Elementes kennen, so kennen wir damit noch nicht das Atomgewicht desselben. Wenn wir z. B. wissen, dass das Molekulargewicht des Stickstoffs annähernd gleich 28 ist, so sind wir doch nicht imstande zu beurteilen, welches das Atomgewicht des Stickstoffs ist. Um dasselbe bestimmen zu können, müssen wir wissen, aus wieviel Atomen das Stickstoffmolekül besteht. Dies ist aber nicht leicht zu ermitteln. Leichter ist es, das Atomgewicht eines Elementes durch das Studium seiner Verbindungen zu bestimmen. Wenn es sich z. B. darum handelte, das Atomgewicht des Sauerstoffs zu bestimmen, so würden wir zunächst die Molekulargewichte einer Anzahl von Sauerstoffverbindungen bestimmen und dann diese Verbindungen analysieren. Wir sehen dann, welches die kleinste Zahl ist, durch die sich die in den Molekülen enthaltene Gewichtsmenge Sauerstoff ausdrücken lässt, und diese Zahl wird als Atomgewicht gewählt. In der folgenden Tabelle sind die Molekulargewichte und die Zusammensetzung einiger Sauerstoffverbindungen zusammengestellt.

Verbindung.	Molekulargewicht.	Zusammensetzung.		
Wasser	17.96	2	Teile	Wasserstoff.
		15.96	»	Sauerstoff.
Kohlenoxyd	27.93	11.97	»	Kohlenstoff.
		15.96	»	Sauerstoff.
Kohlendioxyd	43.89	11.97	»	Kohlenstoff.
		31.92	»	Sauerstoff.
Stickstoffoxyd	29.97	14.01	»	Stickstoff.
		15.96	»	Sauerstoff.

Verbindung.	Molekulargewicht.	Zusammensetzung.		
Stickstoffoxydul	43.98	28.02	Teile	Stickstoff.
		15.96	»	Sauerstoff.
Schwefeldioxyd	63.9	31.98	»	Schwefel.
		31.92	»	Sauerstoff.
Schwefeltrioxyd	79.76	31.98	»	Schwefel.
		47.88	»	Sauerstoff.

Die Zahlen der dritten Kolumne sind natürlich durch Analyse ermittelt worden. Ein Beispiel der Methoden, durch welche dasselbe geschieht, ist in dem Kapitel über das Wasser angeführt worden. Die Zahlen für das Kohlenoxyd bedeuten, dass das Molekül dieser Verbindung 27.93mal soviel wiegt als ein Atom Wasserstoff, und dass diese 27.93 Gewichtsteile der Verbindung aus 11.97 Teilen Kohlenstoff und 15.96 Teilen Sauerstoff bestehen. Wenn wir nun die Zusammensetzung der in der Tabelle angeführten Verbindungen betrachten, so erkennen wir, dass die kleinste Menge Sauerstoff, welche in einem der Moleküle vorkommt, 15.96mal soviel als das Atom Wasserstoff wiegt. Die doppelte Menge kommt im Kohlendioxyd und im Schwefeldioxyd, die dreifache im Schwefeltrioxyd vor, eine kleinere Menge kommt dagegen in keiner Verbindung vor. Wenn wir alle Verbindungen des Sauerstoffs, die in Form von Gas oder Dampf existieren können, untersuchen würden, so würden wir dieselbe Beobachtung machen, nämlich dass die kleinste Menge Sauerstoff, welche an der Zusammensetzung von Molekülen teilnimmt, 15.96mal so gross ist als die Masse eines Atoms Wasserstoff. Man nimmt daher an, dass 15.96 das Atomgewicht des Sauerstoffs ist. Die Möglichkeit, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs kleiner ist als diese Zahl, ist nicht ausgeschlossen. Die einfachsten Sauerstoffverbindungen, welche man kennt, können im Molekül zwei oder mehr als zwei Atome dieses Elementes enthalten. Da aber jeder Beweis für eine solche Annahme fehlt, so können wir weiter nichts

thun, als die mit den Thatsachen in vollkommenem Einklang stehende Zahl 15.96 als das Atomgewicht des Sauerstoffs betrachten. In dieser Weise sind die Atomgewichte aller Elemente bestimmt worden, die gasförmige Verbindung oder Verbindungen, die sich in Dampf verwandeln lassen, bilden, und die in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen werden als die zuverlässigsten betrachtet.

Genaue Bestimmung der Atomgewichte vermittelst der Analyse. — Die Bestimmung der Molekulargewichte setzt uns in den Stand, annähernd zu entscheiden, welche Zahl das Atomgewicht eines Elementes ausdrückt. Allein bei der Bestimmung der Molekulargewichte sind geringe Fehler nicht zu vermeiden, und daher weichen die aus den Molekulargewichten direkt abgeleiteten Atomgewichte von den wahren Werten derselben etwas ab. Um die Atomgewichte so genau als möglich zu bestimmen, müssen die vollkommensten Methoden der chemischen Analyse zu Hilfe genommen werden. Die in der Tabelle auf S. 26 gegebenen Werte der Atomgewichte sind in dieser Weise, d. h. durch Bestimmung des spezifischen Gewichts gasförmiger Verbindungen und zugleich durch sehr sorgfältige Analysen, ermittelt worden. Einige andere Methoden, welche ausserdem noch dabei angewandt worden sind, werden später erwähnt werden.

Molekularformeln. — Die Symbole für chemische Verbindungen hatten ursprünglich nur den Zweck, die Zusammensetzung derselben auszudrücken, und dies kann, wie in Kap. I gezeigt worden ist, mit Hilfe eines Systems von Verbindungsgewichten der Elemente geschehen. Nach der in dem vorliegenden Kapitel auseinandergesetzten Theorie ist das kleinste Teilchen einer jeden Verbindung ein Molekül und jedes Molekül ist aus Atomen zusammengesetzt. Es ist daher wünschenswert, dass die Symbole für chemische Ver-

bindungen Moleküle bezeichnen. Wenn das Molekulargewicht einer Verbindung, die Atomgewichte der Elemente, aus denen sie besteht, und die Zusammensetzung bekannt sind, so bietet die Aufstellung der Molekularformel keine Schwierigkeit. So hat man z. B. durch Versuche ermittelt, dass das Molekulargewicht des Ammoniaks ungefähr 17 ist, und diese 17 Gewichtsteile enthalten 14 Teile Stickstoff und 3 Teile Wasserstoff. Nach der in diesem Kapitel beschriebenen Methode hat man gefunden, dass das Atomgewicht des Stickstoffs sehr annähernd gleich 14 ist. Folglich besteht das Molekül Ammoniak aus einem Atom Stickstoff und drei Atomen Wasserstoff. Die Zusammensetzung des Moleküls wird also durch die Formel NH_3 ausgedrückt. In ähnlicher Weise wird die Zusammensetzung des Moleküls Wasser durch die Formel H_2O, die des Moleküls Chlorwasserstoff durch HCl ausgedrückt u. s. w. Sämtliche Formeln, wie sie jetzt in Gebrauch sind, sollen ein Molekül der betreffenden Verbindung ausdrücken. Die Bestimmung der Molekulargewichte von Verbindungen, die nicht gasförmig sind und sich nicht in Dampf verwandeln lassen, ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, da es ausser der erwähnten keine andere allgemein anwendbare und zuverlässige Methode für die Bestimmung der Molekulargewichte gibt.

Konstitution. — Die Bildung der Chlorwasserstoffsäure stellen wir uns so vor, dass sich jedes Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor verbindet und dass die Moleküle der entstehenden Verbindung aus je einem Atom Wasserstoff und einem Atom Chlor bestehen. Worin der Vorgang der Vereinigung besteht, wissen wir nicht. Wir wissen nur, dass eine sehr bemerkenswerte Veränderung eintritt, infolge deren der Wasserstoff und das Chlor aufhören, in ihrer ursprünglichen Form zu existieren. Es ist gegenwärtig zwecklos, über den Charakter dieses Vorgangs auch nur zu spekulieren

Die Thatsache der Vereinigung wird dadurch ausgedrückt, dass man die Symbole der Elemente ohne Verbindungszeichen neben einander setzt, z. B. HCl. Zuweilen ist es zweckmässig, die Thatsache, dass zwei Elemente chemisch verbunden sind, durch eine Verbindungslinie anzudeuten, z. B. H—Cl. Nach der Molekulartheorie besteht das Molekül Wasser aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff, wie es die Formel H_2O ausdrückt. Es bietet sich nun die Frage, ob alle drei Atome unter einander verbunden sind oder ob die beiden Wasserstoffatome mit dem Sauerstoffatom, aber nicht unter einander verbunden sind, wie es die Formel H—O—H ausdrückt. In ähnlicher Weise fragt es sich, ob im Ammoniak, dessen Molekularformel NH_3 ist, die drei Wasserstoffatome mit dem Stickstoffatom, aber nicht unter einander verbunden sind, wie es die Formel $\mathrm{N}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{H}\\ -\mathrm{H}\\ \diagdown \mathrm{H}\end{array}$ ausdrückt. Es ist äusserst schwierig, derartige Fragen zu beantworten, allein es sind doch gewisse Thatsachen bekannt, auf die wir uns stützen können, um eine Beantwortung zu versuchen. Formeln, welche die Zusammensetzung von Molekülen und zugleich die Beziehung oder den Zusammenhang zwischen den Atomen ausdrücken, heissen *Konstitutionsformeln.* Die Konstitutionsformeln werden gegenwärtig sehr häufig benutzt, allerdings zuweilen, ohne dass sie durch Thatsachen genügend begründet sind. Wo sie in diesem Buche benutzt werden, sollen immer die Thatsachen, auf welche sie sich stützen, hinreichend ausführlich angegeben werden.

Valenz. — Die Formeln der Wasserstoffverbindungen von Chlor, Sauerstoff, Sticksoff und Kohlenstoff, alle nach derselben Methode bestimmt, sind:

$$CH \quad OH_2 \quad NH_3 \quad CH_4.$$

Aus diesen und zahlreichen ähnlichen Formeln scheint her-

vorzugehen, dass sich die Atome verschiedener Elemente durch das Vermögen andere Atome in Verbindung zu halten, unterscheiden. Die einfachste Erklärung der Zusammensetzung obiger Verbindungen besteht in der Annahme, dass sich die Atome von Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff durch das Vermögen, Wasserstoffatome in Verbindung zu halten, unterscheiden. Wasserstoff und Chlor verbinden sich nur in *einer* Weise und zwar verbindet sich 1 Atom Chlor mit 1 Atom Wasserstoff; 1 Atom Sauerstoff verbindet sich mit 2 Atomen Wasserstoff, 1 Atom Stickstoff mit 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff. Die Grenze des Verbindungsvermögens des Chloratoms ist erreicht, wenn es sich mit *einem* Atom Wasserstoff verbunden hat. Und ebenso wie ein Chloratom nur *ein* Atom Wasserstoff in Verbindung halten kann, so kann auch ein Wasserstoffatom nur *ein* Atom Chlor in Verbindung halten. Sowohl das Wasserstoffatom, als auch das Chloratom kann als ein Beispiel der einfachsten Art von Atomen angesehen werden. Ein Element wie Wasserstoff oder Chlor wird ein *einwertiges Element* genannt. Ein Element wie Sauerstoff, dessen Atom zwei Atome eines einwertigen Elementes in Verbindung halten kann, heisst ein *zweiwertiges Element.* Ein Element wie Stickstoff, dessen Atom drei Atome eines einwertigen Elementes in Verbindung halten kann, heisst ein *dreiwertiges Element* und ein Element wie Kohlenstoff, dessen Atom vier Atome eines einwertigen Elementes in Verbindung halten kann, heisst ein *vierwertiges Element.* Die meisten Elemente gehören zu einer dieser vier Klassen, doch giebt es auch Elemente, deren Atome fünf, sechs und selbst sieben Atome eines einwertigen Elementes in Verbindung halten können. Derartige Elemente heissen beziehungsweise *fünfwertig, sechswertig* und *siebenwertig.*

Die *Valenz* oder der chemische Wert eines Elements,

häufig auch Wertigkeit genannt, wird als diejenige Eigenschaft definiert, vermöge deren das Atom dieses Elementes eine bestimmte Anzahl anderer Atome in Verbindung halten kann. Bei der Bildung von Verbindungen hängt es von der Valenz der Elemente ab, wieviel Atome eines Elementes mit dem Atom irgend eines andern Elementes in Verbindung treten können. Man spricht häufig von Verwandtschaftseinheiten oder *Affinitäten* der Atome und bezeichnet dieselben graphisch durch Striche. So sagt man, ein einwertiges Element besitze *eine* Affinität und drückt dies durch H—, Cl— u. s. w. aus. Ebenso sagt man, ein zweiwertiges Element besitze zwei Affinitäten, —O—, —S—, u. s. w., ein dreiwertiges drei, $-\overset{|}{N}-$, und ein vierwertiges vier, $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$. Dies ist natürlich weiter nichts als ein symbolischer Ausdruck für die Ansicht, dass jedes Atom ein bestimmtes Vermögen besitzt, sich mit anderen zu verbinden. Ferner sagt man, dass bei der Vereinigung der Atome die Affinitäten ausgeglichen, befriedigt oder gesättigt werden. Wenn sich z. B. ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor verbindet, so denkt man sich, dass sich die beiden Affinitäten mit einander vereinigen und drückt dies durch das Symbol H—Cl aus. Wenn sich zwei Wasserstoffatome mit einem Sauerstoffatom vereinigen, so entsteht eine Verbindung, die man durch das Symbol H—O—H oder $O\langle{}^{H}_{H}$ bezeichnet. Nach dieser bildlichen Ausdrucksweise sagt man ferner, es können zwei Affinitäten durch zwei einwertige Atome oder durch ein zweiwertiges Atom befriedigt werden. So nimmt man an, dass im Sumpfgas, CH_4, die vier Affinitäten des vierwertigen Kohlenstoffatoms durch vier einwertige Wasserstoffatome gesättigt sind. Durch die Formel $H-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O$

dagegen soll die Annahme zum Ausdruck gebracht werden, dass zwei Affinitäten durch zwei einwertige Wasserstoffatome und die beiden andern durch ein zweiwertiges Sauerstoffatom gesättigt sind. Durch die Formel $O = C = O$ ferner soll ausgedrückt werden, dass die vier Affinitäten durch zwei zweiwertige Sauerstoffatome befriedigt sind.

Ersatzvermögen der Elemente. — Bei der Einwirkung von Kalium auf Wasser findet, wie wir gesehen haben, ein Vorgang statt, der durch die Gleichung

$$K + H_2O = KOH + H$$

oder, wenn man die Valenz der Elemente durch Striche bezeichnet, durch die Gleichung

$$K + H{-}O{-}H = K{-}O{-}H + H$$

ausgedrückt wird. Ein Atom Wasserstoff des Wassers wird durch ein Atom Kalium ersetzt und man nimmt an, dass das Kaliumatom die Stelle des ersetzten Wasserstoffatoms einnimmt. Die Elemente Calcium und Barium sind wie der Sauerstoff zweiwertig. In den Verbindungen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ ist das Calciumatom und das Bariumatom mit zwei Atomen eines einwertigen Elementes verbunden. Wenn diese Elemente auf Wasser einwirken, so wird ebenfalls, wie bei der Einwirkung von Kalium, Wasserstoff frei, aber jedes Atom der Metalle ersetzt zwei Wasserstoffatome, wie es die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$Ca + 2H_2O = CaH_2O_2 + 2H;$$

$$Ba + 2H_2O = BaH_2O_2 + 2H.$$

Mit Bezeichnung der Valenz schreibt man die Gleichungen in folgender Weise:

$$Ca + \begin{matrix} H{-}O{-}H \\ H{-}O{-}H \end{matrix} = Ca\begin{matrix} \diagup O{-}H \\ \diagdown O{-}H \end{matrix} + H_2.$$

$$Ba + \begin{matrix} H{-}O{-}H \\ H{-}O{-}H \end{matrix} = Ba\begin{matrix} \diagup O{-}H \\ \diagdown O{-}H \end{matrix} + H_2.$$

Durch die entsprechende Einwirkung eines dreiwertigen Elementes auf Wasser würde, wenn M das dreiwertige Element bezeichnet, eine Verbindung von der allgemeinen Formel

$$M\begin{array}{l}\diagup O-H\\ -O-H\\ \diagdown O-H\end{array}\text{ entstehen.}$$

In ähnlicher Weise ersetzt bei der Einwirkung verschiedener Elemente auf Chlorwasserstoffsäure ein einwertiges Element wie Natrium oder Kalium *ein* Wasserstoffatom in einem Molekül der Säure und bildet eine Verbindung von der allgemeinen Formel MCl, z. B. KCl und NaCl. Ein zweiwertiges Element wie Zink, ersetzt zwei Atome Wasserstoff in zwei Molekülen der Säure und bildet die Verbindung $ZnCl_2$:

$$Zn + \begin{array}{c}HCl\\HCl\end{array} = Zn\begin{array}{l}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{array} + H_2.$$

Ein dreiwertiges Element bildet eine Verbindung von der allgemeinen Formel MCl_3, z. B. Aluminiumchlorid,

$$Al\begin{array}{l}\diagup Cl\\ -Cl\\ \diagdown Cl\end{array}$$

Die gegebene Erklärung der Valenzhypothese ist für die Einleitung in den Gegenstand genügend. Die Beziehung, in welcher sie zu den Thatsachen steht, ist einfach die folgende. Bei dem Studium der Zusammensetzung chemischer Verbindungen finden wir, dass sich die Elemente im allgemeinen in verhältnismässig wenig Verhältnissen unter einander verbinden. Wasserstoff und Chlor verbinden sich nur in *einem* Verhältnis mit einander, Wasserstoff und Sauerstoff in zwei, Stickstoff und Wasserstoff ebenfalls in zwei Verhältnissen u. s. w. Es muss also eine Ursache vorhanden sein, durch welche die Zahl der Atome, die sich unter einander vereinigen können, begrenzt wird. Wir könnten diese Gesetzmässigkeit in der Zusammensetzung der Verbindungen ohne jede Hypothese über die Ursache derselben studieren, allein die Valenzhypothese ist eine sehr bequeme Erklärung für diese Gesetzmässigkeit und sie leistet namentlich dadurch gute Dienste, dass sie es ermöglicht, chemische Prozesse in einfacher Weise aussprechen zu können.

SIEBENTES KAPITEL.

Ozon. Allotropie. Entstehungszustand. Wasserstoffdioxyd.

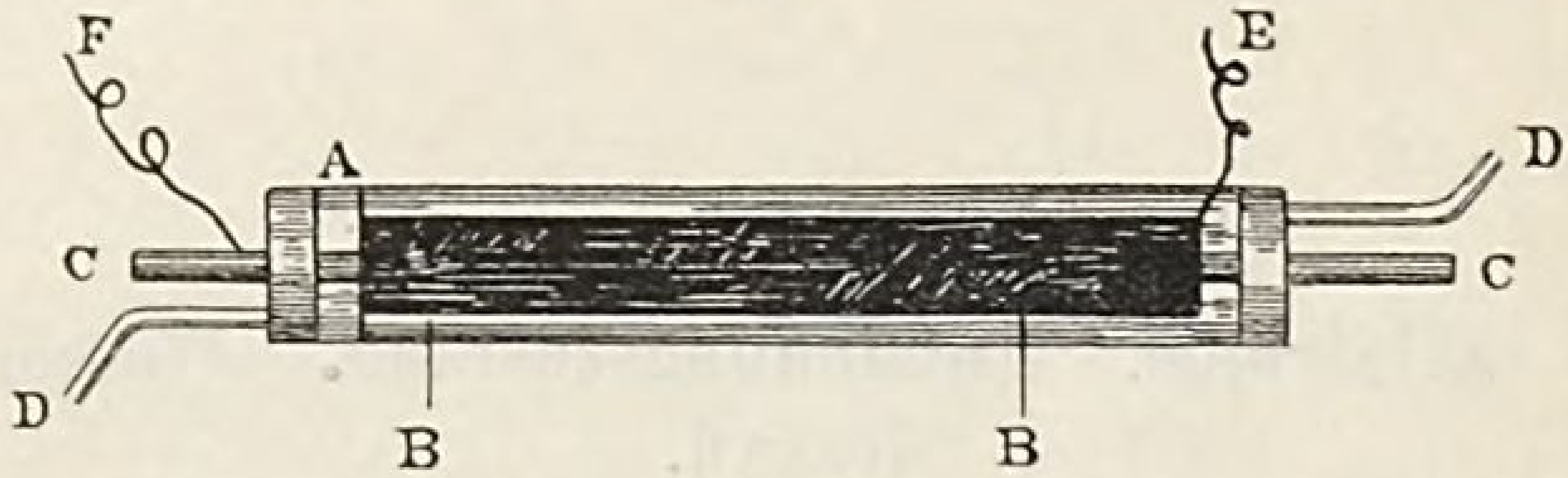
Vorkommen. — Ozon kommt in geringer Menge in der atmosphärischen Luft vor und entsteht, wie es scheint, bei den Vorgängen der Verbrennung und Verwesung.

Darstellung. — Bereits im vorigen Jahrhundert wurde beobachtet, dass, wenn eine kräftige Elektrisiermaschine in einem Zimmer in Thätigkeit gesetzt wird, etwas entsteht, was einen starken Geruch besitzt. Derselbe Geruch wurde bei Gewittern wahrgenommen. Später beobachtete man, dass derselbe eigentümliche Geruch auftritt, wenn man Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt und wenn Phosphor der feuchten Luft ausgesetzt wird. Anfangs glaubte man, die Substanz, welche sich durch den Geruch bemerkbar macht, sei eine Verbindung von Wasser und Sauerstoff. Fortgesetzte Untersuchungen führten jedoch schliesslich zu dem Ergebnis, dass die Substanz aus reinem trockenen Sauerstoff gewonnen werden kann und dass sie durch Hitze und andere Mittel in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt werden kann.

Man erhält Ozon mit Sauerstoff gemischt, wenn man durch gewöhnlichen Sauerstoff elektrische Funken schlagen lässt. Der dazu dienende Apparat ist in Fig. 4 abgebildet. AA ist ein Glasrohr von ungefähr 2,5 cm Durchmesser, das an den Enden mit Messingkappen oder auch durch Korke, die an der inneren Seite mit Schellackfirnis überzogen sind,

verschlossen ist. Im Innern dieses Glasrohrs befindet sich ein mit Stanniol überzogener Metallcylinder BB. Dieser

Fig. 4.



Cylinder ist mit den Röhren CC verbunden und durch diese sowie den Cylinder lässt man kaltes Wasser strömen. Der Sauerstoff, der durch eine der beiden Röhren DD ein- und die andere austritt, strömt durch den engen Zwischenraum zwischen dem Glasrohr und dem Metallcylinder. Um die Aussenseite des Glasrohrs ist ein Streifen Stanniol gewunden. Vermittelst der Drähte F und E wird der Apparat mit den Polen einer Induktionsspirale oder einer Holtz'schen Elektrisiermaschine verbunden.

Ozon wird auch dargestellt, indem man einige Stücke Phosphor auf den Boden einer geräumigen Flasche bringt und dieselben teilweise mit Wasser bedeckt. Endlich stellt man es dar durch Behandlung von Bariumdioxyd, BaO_2, und anderer Verbindungen von hohem Sauerstoffgehalt mit Schwefelsäure.

Eigenschaften. — Das Ozon ist ein Gas, welches sich zu einer Flüssigkeit von blauer Farbe verdichten lässt. Es hat einen starken Geruch und greift eingeatmet die Schleimhäute heftig an. Sein chemisches Verhalten ist von demjenigen des Sauerstoffs ganz verschieden. Ozon ist bei gewöhnlicher Temperatur ein aktives Element, der Sauerstoff nicht. Er wirkt auf die meisten tierischen und pflanzlichen Substanzen ein und oxydiert fast alle Metalle. Ausserdem bewirkt es noch zahlreiche andere Veränderungen, die der

Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht bewirkt. Zu den Reaktionen, die dazu dienen können, die Gegenwart von Ozon bemerkbar zu machen, gehören die folgenden.

(1) Wenn es mit Kaliumjodid zusammengebracht wird, so macht es Jod frei. Der Vorgang wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt;

$$2KJ + H_2O + O = 2KOH + 2J.$$

Jod hat aber die Eigenschaft, Stärke blau zu färben. Wenn daher Ozon in eine Lösung gebracht wird, die Stärke und Kaliumjodid enthält, so wird die Lösung blau gefärbt.

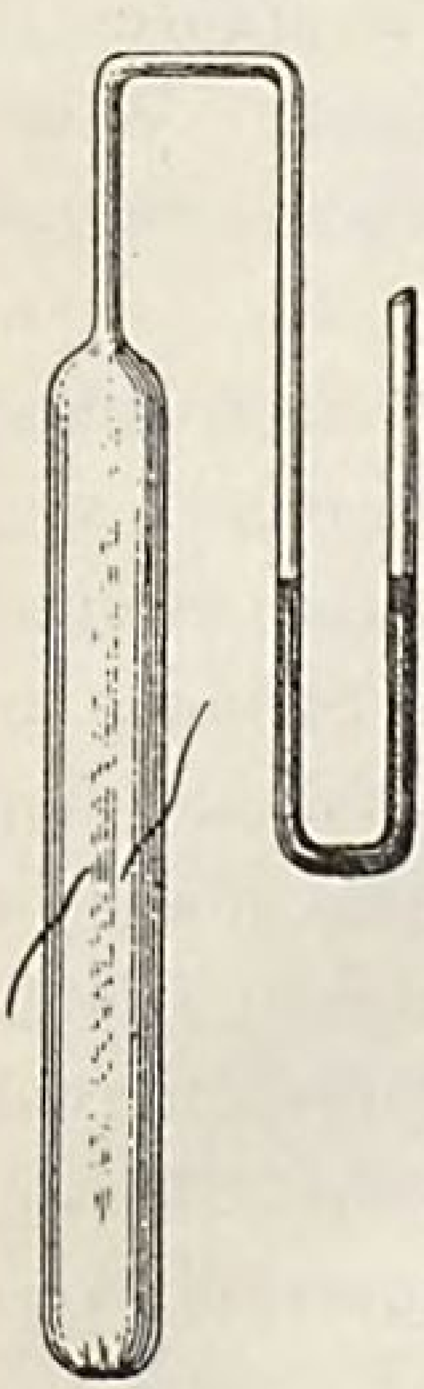
(2) Ozon vereinigt sich mit metallischem Silber zu braunem Silberdioxyd. Man kann daher, um das Ozon zu entdecken, dem Gas einen Streifen poliertes Silber aussetzen. Wenn dasselbe eine braune Farbe annimmt, so ist Ozon gegenwärtig.

Wenn das Ozon auf 300° erhitzt wird, so verschwindet der eigentümliche Geruch desselben und es verwandelt sich in gewöhnlichen Sauerstoff. Wir können also den gewöhnlichen Sauerstoff vermittelst eines elektrischen Stromes in eine Substanz verwandeln, die viel aktiver ist als dieser und sich so auffallend von demselben unterscheidet, dass man die nahe Beziehung, in welcher beide Substanzen stehen, kaum vermuten würde. Wenn wir dann die aktive Substanz, das Ozon, durch ein auf 300° erhitztes Rohr strömen lassen, so wird sie ohne Gewichtsverlust wieder in Sauerstoff verwandelt.

Beziehung zwischen Sauerstoff und Ozon. — Nachdem durch Versuche festgestellt worden war, dass Sauerstoff in Ozon und Ozon in Sauerstoff verwandelt werden kann, ohne dass eine Gewichtsveränderung eintritt, suchte man den Unterschied zwischen beiden Substanzen durch die Annahme zu erklären, dass die Anzahl der Atome, aus denen das Molekül besteht, bei dem Sauerstoff eine andere ist als

bei dem Ozon. Das Sauerstoffmolekül kann z. B. aus zwei, das Ozonmolekül aus drei oder mehr als drei Atomen bestehen. Wenn diese Annahme richtig ist, so müssen beide Gase ein verschiedenes spezifisches Gewicht haben. Wenn die spezifischen Gewichte beider Substanzen bekannt wären, so könnten wir uns aus ihnen eine Ansicht über die Konstitution des Ozonmoleküls bilden. Dass sich bei der Verwandlung des Sauerstoffs in Ozon das Volum verändert, ist dadurch nachgewiesen worden, dass man die Bildung von Ozon in einem Glasrohr von der in Fig. 5 abgebildeten Form bewirkte. An dem weiteren Teil des Rohrs sind zwei Platindrähte in die Glaswand eingeschmolzen. Vermittelst dieser Drähte lässt man die stille Entladung der Elektrizität durch den Sauerstoff gehen und verwandelt ihn auf diese Weise zum Teil in Ozon. Der schmale gebogene Teil des Glasrohrs enthält eine kleine Säule Schwefelsäure, durch welche das Rohr verschlossen wird. Wenn sich das Volum des im Rohr eingeschlossenen Gases ändert, so wird die Schwefelsäure eine andere Stellung einnehmen. Bei der Verwandlung von Sauerstoff in Ozon wurde nun beobachtet, dass das Volum des Gases kleiner wurde. Wurde dann das Rohr erhitzt und so das Ozon wieder in Sauerstoff verwandelt, so nahm das Gas wieder das ursprüngliche Volum ein. Leider ist es nicht möglich, mehr als einen verhältnismässig kleinen Teil des Sauerstoffs in Ozon zu verwandeln. Auch ist es bei dem beschriebenen Versuch nicht möglich, die Beziehung zwischen der Abnahme des Volums und der Menge des Ozons zu ermitteln.

Fig. 5.



Gewisse ätherische Oele, z. B. Terpentinöl, absorbieren das Ozon, ohne es zu zersetzen. Diese Thatsache hat man benutzt, um die Konstitution des Ozons zu ermitteln. Es

wurde zu diesem Zwecke Sauerstoff ozonisiert, ein Teil des Gemisches erhitzt und die durch Verwandlung des Ozons in Sauerstoff bewirkte Zunahme des Volums gemessen. Ein anderer Teil desselben Gemisches wurde mit Terpentinöl behandelt und die Abnahme des Volums beobachtet. Auf diese Weise lässt sich die Aenderung des Volums berechnen, welche eintritt, wenn Ozon in Sauerstoff verwandelt wird. Das Ergebnis derartiger Versuche war, dass zwei Volume Ozon drei Volume Sauerstoff geben oder dass eine bestimmte Menge Sauerstoff, wenn sie in Ozon verwandelt wird, sich auf zwei Drittel des ursprünglichen Volums zusammenzieht. Das Molekulargewicht des Ozons muss daher nach dem Avogadro'schen Gesetz ungefähr 48 sein, denn wenn aus 3 Volumen Sauerstoff 2 Volume Ozon werden, so müssen nach der Molekulartheorie drei Moleküle Sauerstoff in zwei Moleküle Ozon verwandelt werden. Nun werden 3 Moleküle Sauerstoff von 96 Gewichtsteilen gebildet. Wenn also zwei Moleküle Ozon ebenso viel wiegen, so ist das Molekulargewicht des Ozons 48. Wenn ferner das Molekül Sauerstoff aus zwei Atomen besteht, so muss das Molekül Ozon aus drei Atomen bestehen. Der Unterschied zwischen Sauerstoff und Ozon lässt sich durch die Formeln O_2 oder $O = O$ für Sauerstoff und O_3 oder

```
  O
 / \
O - O
```

für Ozon ausdrücken.

Ozon in der Luft. — Geringe Mengen Ozon kommen auf dem Lande, aber nicht in den Städten in der Luft vor. Ueber den Einfluss des Ozons auf die Gesundheit ist wenig oder gar nichts bekannt. Man nimmt gewöhnlich an, dass geringe Mengen einen vorteilhaften Einfluss auf dieselbe ausüben, weil es schädliche Substanzen zerstört. Dieser Gegenstand ist jedoch noch nicht so eingehend studiert, als es zur Bildung einer bestimmten Ansicht erforderlich ist. Dies wird dadurch erschwert, dass die Luft noch andere

Substanzen enthält, die mit dem Ozon eine gewisse Aehnlichkeit haben, wie z. B. Wasserstoffdioxyd, H_2O_2.

Allotropie. — Das Vorkommen eines Elementes in zwei oder mehr als zwei Modifikationen wird als *Allotropie* bezeichnet. So nennt man das Ozon eine allotropische Form des Sauerstoffs. Es giebt aber noch verschiedene andere derartige Fälle. Der Phosphor z. B. kommt in drei oder vier verschiedenen Varietäten vor, die in mancher Hinsicht auffallend verschieden sind. Auch der Kohlenstoff kommt in drei verschiedenen Formen vor. Ob in allen Fällen die Verschiedenheit der allotropischen Formen eines Elementes wie bei Sauerstoff durch eine Verschiedenheit in der molekularen Konstitution verursacht wird, ist gegenwärtig unmöglich zu entscheiden, da die Molekulargewichte der Substanzen nicht in allen Fällen bestimmt werden können. Die Beziehung zwischen Sauerstoff und Ozon macht es aber wahrscheinlich, dass in anderen Fällen die Ursache der Allotropie eine ähnliche ist wie in diesen.

Veränderliche Anzahl von Atomen in den Molekülen eines und desselben Elementes. — Die Moleküle von Wasserstoff, Sauerstoff und einigen anderen Elementen bestehen, wie wir wissen, aus zwei Atomen. Das Ozonmolekül besteht wie wir soeben gesehen haben, aus drei Atomen. Es giebt einige Elemente, deren Moleküle bei verschiedener Temperatur eine verschiedene Anzahl von Atomen enthalten. Schwefel ist z. B. eine feste Substanz, die bei 440° C. siedet. Das spezifische Gewicht des Dampfes zwischen 450° und 500° entspricht dem Molekulargewicht 192. Da nun das Atomgewicht des Schwefels nahezu 32 ist, so muss das Schwefelmolekül unmittelbar über dem Siedepunkt aus sechs Atomen bestehen. Wird nun die Temperatur gesteigert, so wird das spezifische Gewicht geringer und über 800° ent-

spricht es dem Molekulargewicht 64. Bei dieser hohen Temperatur besteht also das Schwefelmolekül aus zwei Atomen. Wird die Temperatur noch weiter gesteigert, so erleidet das spezifische Gewicht keine wesentliche Aenderung mehr. Nach neueren Untersuchungen, deren Ergebnisse vor kurzem veröffentlicht worden sind, erscheint es, dass das höhere spezifische Gewicht des Schwefeldampfes bei niedriger Temperatur einer unvollkommenen Verdampfung der Substanz zuzuschreiben ist. Es ist daher noch nicht endgiltig erwiesen, dass das Schwefelmolekül bei niedriger Temperatur aus mehr Atomen zusammengesetzt ist als bei höherer. Aehnliche Beobachtungen hat man am Jod gemacht. Das spezifische Gewicht des Joddampfes hat bei niedriger und bei sehr hoher Temperatur solche Werte, dass man aus ihnen schliessen muss, dass das Molekül bei niedriger Temperatur zwei Atome, bei sehr hoher dagegen nur ein Atom enthält. Das Atomgewicht des Quecksilbers ist dasselbe wie das Molekulargewicht desselben, d. h. das Molekül besteht nur aus einem Atom.

Entstehungszustand. — Eine der eigentümlichsten Erscheinungen bei chemischen Prozessen sind die Wirkungen des sogenannten status nascendi oder des Entstehungszustandes. Einige Elemente, die unter gewöhnlichen Umständen sehr unwirksam sind, zeigen eine auffallende Aktivität, wenn man sie in dem Augenblick, wo sie aus einer Verbindung austreten, auf andere Substanzen einwirken lässt. Wenn z. B. Kohlenoxyd, CO und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht werden, so findet keine Einwirkung statt. Wenn dagegen Kohlenoxyd mit einer Verbindung zusammengebracht wird, die leicht Sauerstoff abgiebt, so wird es in Kohlendioxyd verwandelt. Diese Vewandlung wird z. B. bei gewöhnlicher Temperatur durch Chromtrioxyd bewirkt:

$$3CO + 2CrO_3 = 3CO_2 + Cr_2O_3.$$

Auch der Wasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein unwirksames Element, dagegen bewirkt er viele bemerkenswerte Umwandlungen, wenn er im Augenblick des Freiwerdens mit anderen Substanzen in Berührung kommt. Viele Substanzen, die unverändert bleiben würden, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff in Berührung gebracht würden, erleiden eine Veränderung, wenn sie in die Flüssigkeit gebracht werden, in welcher sich der Wasserstoff entwickelt. Derartige Thatsachen lassen sich vermittelst der Molekulartheorie in befriedigender Weise erklären. Freier Sauerstoff und freier Wasserstoff bestehen aus Molekülen und diese Moleküle sind aus Atomen zusammengesetzt. Bevor die Moleküle chemisch auf einander einwirken können, müssen sie in Atome zerlegt werden. Das Zusammenkommen von Kohlenoxyd mit freiem Sauerstoff, d. h. Sauerstoff im molekularen Zustand, lässt sich durch folgendes Symbol ausdrücken:

$$CO + O_2.$$

Bevor sich der Sauerstoff mit dem Kohlenoxyd verbinden kann, muss das Molekül O_2 in folgender Weise zerlegt werden:

$$O_2 = O + O.$$

Die so entstehenden Atome verbinden sich dann mit dem Kohlenoxyd. Es giebt nun einige Substanzen, die Sauerstoffatome leichter abgeben als gewöhnlicher Sauerstoff. Dies gilt z. B. vom Chromtrioxyd, welches in Berührung mit Substanzen, die Sauerstoff aufnehmen können, in folgender Weise zerfällt:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + O + O + O.$$

Man nimmt an, dass bei dem Austritt von Wasserstoff aus einer chemischen Verbindung zunächst die unverbundenen Atome frei werden. Wenn nun nichts gegenwärtig ist, womit sich die Atome verbinden können, so vereinigen sie sich paarweise unter einander und bilden so die Moleküle von gewöhnlichem Wasserstoff.

Die Erscheinungen der Allotropie und des Entstehungszustandes, zeigen, wie sich chemische Thatsachen mit Hilfe

der Molekulartheorie in befriedigender Weise erklären lassen, die ohne diese Theorie schwer zu erklären sein würden.

Wasserstoffdioxyd oder Wasserstoffperoxyd, H_2O_2. — Wenn Bariumdioxyd mit Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, so finden die folgenden Reaktionen statt:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2;$$
$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Im letzteren Falle bildet sich die unlösliche Verbindung $BaSO_4$ oder Bariumsulfat, die leicht von der Flüssigkeit abfiltriert werden kann. Wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, so zerfällt das Wasserstoffdioxyd in Sauerstoff und Wasser. Die Zersetzung wird durch die Gleichung:

$$H_2O_2 = H_2O + O,$$

oder, um die Bildung des molekularen Sauerstoffs auszudrücken, durch die Gleichung

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

ausgedrückt.

Das Dioxyd lässt sich in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit erhalten, wenn man die Lösung in einem Vakuum über Schwefelsäure stehen lässt.

Eigenschaften. — Wasserstoffdioxyd ist eine farblose Flüssigkeit, die bei —30° nicht erstarrt. Es ist eine ausserordentlich unbeständige Verbindung, die selbst bei gewöhnlicher Temperatur von selbst langsam zerfällt. Die Zersetzung findet leicht unter dem Einfluss von Wärme statt, und wenn schnell auf 100° erwärmt wird, kann eine Explosion eintreten. Die Zersetzungsprodukte sind, wie oben angegeben, Wasser und Sauerstoff. Da das Wasserstoffdioxyd leicht Sauerstoff abgiebt, ist es ein gutes Oxydationsmittel und es wird jetzt fabrikmässig dargestellt und kommt in

Lösungen von verschiedener Stärke in den Handel. Es dient zum Bleichen und findet in der Medizin Anwendung. Die Lösung hat einen bitteren Geschmack und wenn sie konzentriert ist, greift sie die Haut an und erzeugt weisse Flecken auf derselben. Da sich das Wasserstoffdioxyd nicht ohne Zersetzung in Dampf verwandeln lässt, ist sein Molekulargewicht noch nicht bestimmt worden. Ohne Rücksicht auf das Molekulargewicht lässt sich die Zusammensetzung desselben durch die Formel HO ausdrücken, da es Wasserstoff und Sauerstoff im Gewichtsverhältnis 1 : 15. 96 enthält. Man nimmt jedoch an, dass die Zusammensetzung des Moleküls der Formel H_2O_2 entspricht. Die Gründe für diese Annahme sind allerdings nicht vollständig überzeugend. Der beste ist vielleicht der Umstand, dass die Verbindung so leicht in Wasser und Sauerstoff zerfällt und dass sich dieser Sauerstoff dem Anschein nach im atomistischen Zustand befindet. Diese Thatsache würde sich nicht leicht erklären lassen, wenn das Molekül der Formel HO entsprechend zusammengesetzt wäre. Wenn wir die Formel H_2O_2 als die, richtige betrachten, so fragt es sich, welches die Konstitution der Verbindung ist. Die wahrscheinlichste Annahme, für die sich allerdings kein direkter Beweis anführen lässt, ist die, dass die Atome so verbunden sind, wie es die Formel H—O—O—H ausdrückt, d. h. dass jedes Sauerstoffatom mit einem der beiden Wasserstoffatome und mit dem anderen Sauerstoffatom verbunden ist. Der Hauptgrund für diese Annahme ist der Umstand, dass dies die einzige Art ist, in welcher zwei Sauerstoffatome und zwei Wasserstoffatome verbunden sein können, wenn die Sauerstoffatome zweiwertig sind. Auch die Ansicht dass die Konstitution der Formel $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!> O = O$ entspreche, ist geltend gemacht worden. Dieselbe setzt aber voraus, das der Sauerstoff vierwertig sein kann. Es lassen sich zwar einige Thatsachen zu Gunsten dieser Ansicht an-

führen, doch sind dieselben kaum hinreichend, um die Annahme dieser Formel zu rechtfertigen.

Vorkommen in der Luft. — Dass Wasserstoffdioxyd in der Luft vorkommt, wurde bereits erwähnt. Es findet sich auch im Regenwasser und im Schnee. Die in der Luft enthaltene Menge ist ausserordentlich gering und zu verschiedenen Tageszeiten verschieden. Das Sonnenlicht scheint der Bildung desselben günstig zu sein.

Charakteristische Reaktionen. — Wasserstoffdioxyd zersetzt wie das Ozon Kaliumjodid so, dass Jod frei wird:

$$H_2O_2 + 2KJ = 2KOH + J_2.$$

Diese Wirkung kann zur Entdeckung der Verbindung benutzt werden. Wasserstoffdioxyd scheidet das Jod nicht so schnell aus als Ozon. Beschleunigt wird die Wirkung durch Zusatz einer sehr geringen Menge einer verdünnten Lösung von Ferrosulfat, $FeSO_4$. Eine saure Lösung von Kaliumpermanganat wird durch Wasserstoffdioxyd entfärbt. Wenn man eine Lösung von Wasserstoffdioxyd in einem Glascylinder mit einer Schicht Aether übergiesst, einen Tropfen Kaliumdichromatlösung hinzufügt und schüttelt, so nimmt der Aether eine Verbindung von blauer Farbe auf und wird dadurch selbst blau.

Wenn Wasserstoffdioxyd mit Substanzen zusammengebracht wird, die leicht Sauerstoff abgeben, so zerfällt in der Regel sowohl das Wasserstoffdioxyd als auch die andere Substanz. Wenn es z. B. mit Silberoxyd zusammengebracht wird, so findet die folgende Zersetzung statt:

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2.$$

Wenn es mit Ozon zusammenkommt, so findet die folgende Reaktion statt:

$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2.$$

Diese Thatsachen lassen sich zum Teil durch die gegen-

seitige Anziehung der Sauerstoffatome erklären. Sowohl im Molekül Ozon als auch im Molekül Wasserstoffdioxyd ist ein Sauerstoffatom nur lose gebunden. Wenn die Substanzen zusammenkommen, so ziehen sich diese lose gebundenen Atome an und verbinden sich, was sich in folgender Weise ausdrücken lässt:

$$(O_2)O + O(H_2O) = O_2 + O_2 + H_2O.$$

Thermochemische Betrachtungen. — Man hat gefunden, dass bei der Verwandlung von Ozon in Sauerstoff Wärme frei wird. Auf eine Beschreibung der Methoden, durch welche man dies ermittelt und die Wärmemenge gemessen hat, können wir hier nicht näher eingehen. Das Resultat wird durch die folgende thermochemische Gleichung ausgedrückt:

$$2O_3 = 3O_2 = + 2 \times 36.200c.$$

Dies bedeutet nach der auf S. 47 gegebenen Erklärung, dass 72.400c entwickelt werden, wenn zwei Moleküle Ozon in drei Moleküle Sauerstoff verwandelt werden. Bei der Verwandlung von Sauerstoff in Ozon wird Wärme absorbiert. Dies drückt man durch folgende Gleichung aus:

$$(O_2,O) = O_3 = - 36.200c.$$

Wenn Sauerstoff in Ozon verwandelt werden soll, so muss demselben also Energie zugeführt werden. Eine Reaktion welche eine Zufuhr von Wärme erfordert, nennt man eine *endothermische* Reaktion, eine Reaktion dagegen, welche unter Wärmeentwickelung stattfindet, eine *exothermische*. Im allgemeinen findet am leichtesten diejenige exothermische Reaktion statt, welche von der stärksten Wärmeentwickelung begleitet ist, und endothermische Reaktionen finden nicht statt, ohne dass Energie von aussen zugeführt wird. In der Sprache der Physik sagen wir, dass Ozon mehr Energie enthält als Sauerstoff und dass es daher in höherem Grade aktiv ist.

In einer ähnlichen Beziehung stehen Wasserstoffdioxyd und Wasser zu einander. Die Zersetzung des Dioxyd in

Wasser und Sauerstoff ist von Wärmeentwickelung begleitet:

$$H_2O_2 = H_2O + O = + 23.100c.$$

Die Bildung des Dioxyd erfordert die Zufuhr derselben Wärmemenge:

$$(H_2O,O) = -23.100c.$$

Wenn sich daher das Dioxyd bilden soll, so muss die Reaktion so beschaffen sein, dass sie diese Wärmemenge liefert. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bariumdioxyd wird mehr Wärme entwickelt als erforderlich ist, und deshalb ist bei dieser Einwirkung die Bildung von Wasserstoffdioxyd möglich.

ACHTES KAPITEL.

Chlor. Chlorwasserstoff.

Geschichtliches. — Natriumchlorid oder Kochsalz, die Hauptverbindung des Chlors, welche in der Natur vorkommt, ist seit sehr langer Zeit bekannt. Im Jahr 1774 lenkte Scheele zuerst in seiner Abhandlung über das schwarze Manganoxyd oder Mangandioxyd die Aufmerksamkeit auf das Chlor. In Uebereinstimmung mit den damals herrschenden Ansichten nannte er es dephlogistisierte Salzsäure. Als man später die Beobachtung machte, dass man gelbe Krystalle aus ihm erhalten kann, wenn man es einer niedrigen Temperatur aussetzt, nahm man an, es sei ein Gemisch verschiedener Substanzen. Im Jahr 1810 untersuchte Davy diese Krystalle und zeigte, dass sie Wasser enthielten. Wenig später zeigte Faraday, dass sich das Gas zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Lange Zeit hat man es für eine Sauerstoffverbindung gehalten. Da aber alle Versuche, Sauerstoff aus ihm zu erhalten, fehlschlugen, wurde es schliesslich als ein Element angesehen.

Vorkommen des Chlors. — Das Chlor ist zwar in der Natur weit verbreitet, kommt aber nie im unverbundenen Zustand vor, weil es sich mit anderen Substanzen ausserordentlich leicht verbindet. Wenn es daher frei wäre, so würde es sich sofort wieder mit anderen Substanzen verbinden. Es kommt im Vergleich mit Sauerstoff und Wasserstoff nicht in sehr grosser Menge vor. Hauptsächlich findet es sich in Verbindung mit dem Element Natrium, mit welchem

es das Kochsalz oder das Natriumchlorid bildet, eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel NaCl ausgedrückt wird. Auch in Verbindung mit anderen Metallen, Kalium Magnesium u. s. w. kommt es vor, z. B. in dem Stassfurter Steinsalzlager. In verhältnismässig geringer Menge kommt es mit Silber verbunden vor. Diese Verbindung ist eines der wertvollsten Silbererze, Zur Darstellung des Chlors dient ausschliesslich das Kochsalz.

Darstellung. — Wenn das Chlor aus dem Kochsalz gewonnen werden soll, so fragt es sich, in welcher Weise sich die beiden Elemente Natrium und Chlor von einander trennen lassen. Dies kann nicht direkt ausgeführt werden wie die Trennung von Quecksilber und Sauerstoff bei der Zerlegung des Quecksilberoxyds, HgO, und es existiert keine leicht darzustellende Verbindung des Chlors, die beim Erhitzen Chlor abgiebt. Die Methode, deren man sich bedient besteht darin, dass man aus Natriumchlorid Chlorwasserstoffsäure HCl, darstellt und diese mit einer Substanz behandelt, die leicht Sauerstoff abgiebt. Infolge der grossen Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff verbinden sich diese beiden Elemente zu Wasser und das Chlor wird frei. Die Verwandlung des Natriumchlorids in Chlorwasserstoffsäure wird leicht ausgeführt, indem man Kochsalz mit gewöhnlicher Schwefelsäure behandelt. Diese Reaktion wird in grossen bei der Fabrikation von Natriumkarbonat oder »Soda« ausgeführt. Wenn das Kochsalz mit Schwefelsäure zusammengebracht wird, so tritt eine Verwandlung ein, die wir später eingehender studieren werden. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(1)\quad \underset{\text{Natrium-chlorid.}}{2NaCl} + \underset{\text{Schwefel-säure.}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natrium-sulfat.}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2HCl}$$

Das Natrium des Natriumchlorids und der Wasserstoff der Schwefelsäure vertauschen, wie man sieht, ihre Plätze. Dieser

Austausch von Metall und Wasserstoff ist eine der gewöhnlichsten chemischen Reaktionen.

Die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure und das Freiwerden des Chlors unter dem Einfluss von Sauerstoff wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(2)\ 2HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

Da die Luft einen unbegrenzten Vorrat von Sauerstoff enthält, so würde es vorteilhaft sein, wenn dieser Sauerstoff zur Zersetzung des Chlorwasserstoffs benutzt werden könnte. Der freie Sauerstoff allein bewirkt jedoch diese Zersetzung nicht. Man hat jedoch ein Verfahren für die Darstellung des Chlors im grossen gefunden, bei welchem der Sauerstoff der Luft zur Zersetzung der Chlowasserstoffsäure dient. Dieses sogenannte Deacon'sche Verfahren besteht darin, dass man ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft durch ein erhitztes Rohr leitet, welches Thonkugeln enthält, die mit einer Kupfersulfatlösung gesättigt und dann getrocknet worden sind. Wenn das Rohr nicht zu stark erhitzt wird, so bleibt das Kupfersulfat unverändert. Weshalb unter diesen Umständen die Oxydation des Chlorwasserstoffs stattfindet, ist nicht genau bekannt, sie beruht jedoch wahrscheinlich auf der Bildung und Zersetzung von Zwischenprodukten. Das Deacon'sche Verfahren hat sich nicht bewährt und ist durch ein anderes, das sogenannte Weldon'sche Verfahren verdrängt worden. In den Laboratorien stellt man das Chlor durch Einwirkung von Salzsäure auf Mangandioxyd dar. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(1)\ MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Dieser Vorgang erklärt sich durch das Bestreben des Wasserstoffs, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden. Wenn Salzsäure auf die Verbindung MnO einwirkt, so findet die folgende Reaktion statt:

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O.$$

In diesem Falle findet eine einfache Vertauschung von

Mangan und Wasserstoff oder von Chlor und Sauerstoff statt. Der Vorgang beruht hauptsächlich auf der grossen Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff.

Wenn Mangandioxyd mit Salzsäure behandelt wird, so wird der Sauerstoff wahrscheinlich ebenfalls zuerst durch Chlor ersetzt, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O.$$

Die Verbindung $MnCl_4$ giebt aber beim Erwärmen die Hälfte ihres Chlors ab:

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2,$$

so dass die Einwirkung der Salzsäure auf Mangandioxyd durch Gleichung (1) ausgedrückt wird. Nach neueren Untersuchungen scheint die Reaktion etwas verwickelter zu sein. Das erste Produkt der Einwirkung der Salzsäure auf Mangandioxyd ist wahrscheinlich eine Verbindung von der Zusammensetzung H_2MnCl_6 und diese zerfällt unter dem Einfluss der Wärme in folgender Weise:

$$H_2MnCl_6 = MnCl_2 + 2HCl + Cl_2.$$

Wir werden später auf diese Reaktionen zurückkommen (s. Mangan).

Es ist zweckmässig, statt Salzsäure mit Mangandioxyd zu behandeln, ein Gemisch von Mangandioxyd und Kochsalz mit der erforderlichen Menge von Schwefelsäure zu übergiessen. In diesem Falle entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mangandioxyd Sauerstoff und durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz Chlorwasserstoff. Der Sauerstoff oxydiert dann den Wasserstoff des letzteren zu Wasser und Chlor wird frei. Auf diese Weise lässt sich wenigstens die Reaktion erklären, da wir wissen, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Mangandioxyd Sauerstoff entsteht, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Weldon's Verfahren. — Da das Chlor in grosser

Menge Anwendung findet, so hat man die Darstellungsmethoden möglichst zu vervollkommnen gesucht. Das gewöhnliche Verfahren ist nämlich kostspielig, weil das Mangandioxyd einen verhältnismäsig hohen Preis hat und das Manganchlorid, $MnCl_2$, in welches es bei der Chlorbereitung verwandelt wird, wertlos ist. Man hat nun ein Verfahren gefunden, das Manganchlorid zu regenerieren, d. h. diese Verbindung in eine Sauerstoffverbindung zu verwandeln, die in Berührung mit Salzsäure Chlor entwickelt. Es ist dies das sogenannte Weldon'sche Verfahren, auf welches wir später (s. Mangan) zurückkommen werden. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass man die Chlorbereitungsrückstände, d. h. Lösungen, die Manganchlorid enthalten, mit Calciumkarbonat und gelöschtem Kalk und die so erhaltene Flüssigkeit mit Dampf und Luft behandelt. Auf diese Weise entsteht das sogenannte Calciummanganit, $CaMnO_3$. Wenn diese Verbindung mit Salzsäure behandelt wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2.$$

Eigenschaften. — Chlor ist ein Gas von grünlichgelber Farbe. Eingeatmet greift es die Schleimhäute stark an, reizt zum Husten und erzeugt eine Art Schnupfen. Im konzentrierten Zustand d. h. unvermischt mit Luft eingeatmet würde es tötlich wirken. Es ist bedeutend schwerer als Luft. Das spezifische Gewicht desselben ist auf Luft bezogen 2.45 und auf Wasserstoff bezogen 35.37. Ein Liter Chlorgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3.167 g. Es ist löslich in Wasser und wirkt auf Quecksilber ein und kann daher nicht über diesen Flüssigkeiten aufgefangen werden. Am bequemsten füllt man einen Cylinder mit Chlor durch Verdrängen der Luft, indem man das Gas von oben einleitet. Man kann es auch über warmem Wasser, in welchem es sich weniger als in kaltem löst, oder über einer gesättigten Kochsalzlösung auffangen, in welcher es sich nur wenig löst.

Chlor ist eine ausserordentlich aktive Substanz, die sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten Substanzen verbindet oder in irgend einer Weise auf dieselben einwirkt. Um die Aktivität an verschiedenen Beispielen zu beobachten, bringe man in Gefässe, die mit Chlor gefüllt sind, etwas fein gepulvertes Antimon, einige Stückchen dünner Kupferfolie, ein Stück Papier mit Tintenflecken, einige Blumen und einige Stücke bedrucktes Baumwollenzeug. Man wird sofort bedeutende Veränderungen bemerken. Das Antimon fängt Feuer und verwandelt sich in eine weisse Substanz. Man hat die Reaktion untersucht und gefunden, dass sie durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$Sb + 3Cl = SbCl_3.$$

Die Kupferfolie fängt ebenfalls Feuer und wird in ein Chlorid verwandelt.

$$Cu + 2Cl = CuCl_2.$$

Viele andere Substanzen vereinigen sich ebenfalls unter Entwickelung von Licht und Wärme mit Chlor. Die entstehenden Verbindungen heissen *Chloride*. Der Vorgang ist ein ganz ähnlicher wie die Vereinigung einer Substanz mit Sauerstoff, die man als Verbrennung bezeichnet. Die Reaktionen im Sauerstoff und im Chlor unterscheiden sich jedoch dadurch, dass die letzteren häufig bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, während zur Einleitung der ersteren eine Erhöhung der Temperatur erforderlich ist. In beiden Fällen verbinden sich die Gase direkt mit den anderen Substanzen und verschwinden daher als solche, und die Wärme und das Licht werden durch den Vorgang der Vereinigung verursacht.

An den Tintenflecken, den Blumen und dem bedruckten Baumwollenzeug beobachtet man die *bleichende Wirkung* des Chlors. Dabei ist zu bemerken, dass diese Wirkung nicht stattfindet, wenn sowohl die gefärbten Gegenstände, als auch das Chlor vollkommen trocken sind. Das Chlor übt seine

bleichende Wirkung im allgemeinen nur in Gegewart von Feuchtigkeit aus. Chlor wirkt auf manche Farbstoffe direkt ein und verwandelt sie in farblose Substanzen. In anderen Fällen dagegen wird die Farbe durch Sauerstoff zerstört, der durch das Chlor aus Wasser ausgeschieden wird. Im direkten Sonnenlicht zersetzt Chlor das Wasser nach folgender Gleichung:

$$H_2O + Cl = 2HCl + O.$$

Um diese Zersetzung zu beobachten, füllt man ein langes Rohr mit einer Lösung von Chlor in Wasser und stellt es mit der Mündung nach unten in ein flaches Gefäss, welches etwas von derselben Lösung enthält. Wenn das Rohr dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird, so bemerkt man, dass Gasblasen in demselben emporsteigen und sich oben ansammeln, indem zugleich die gelblichgrüne Farbe der Lösung verschwindet. Das Gas, welches sich in dem oberen Teil des Rohrs ansammelt, ist Sauerstoff.

Die zersetzende Wirkung, welche das Chlor auf Substanzen pflanzlichen und tierischen Ursprungs ausübt, lässt sich veranschaulichen, indem man ein Stück Filtrierpapier mit Terpentinöl befeuchtet und in ein Gefäss mit Chlor eintaucht. Das Oel entzündet sich und das Gefäss füllt sich mit einem dicken schwarzen Rauch an. Terpentinöl ist eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff Chlor hat für Wasserstoff eine stärkere Affinität als Kohlenstoff. Daher verbindet es sich in diesem Falle mit dem Wasserstoff des Terpentinöls, wodurch der Kohlenstoff ausgeschieden wird. Wenn man Chlor auf Terpentinöl und ähnliche organische Substanzen langsam einwirken lässt, so wird der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzt und man erhält eine Reihe sogenannter Substitutionsprodukte.

Chlor löst sich leicht in Wasser auf. Die Lösung, das sogenannte Chlorwasser, besitzt die Farbe und den Geruch des Gases. Man benutzt dieselbe häufig in den Laboratorien

statt des Gases. Sie muss natürlich vor Sonnenlicht geschützt aufbewahrt werden, da andernfalls die erwähnte Zersetzung eintreten würde, durch welche Chlorwasserstoff und Sauerstoff entsteht.

Verschiedene Wirkungsarten. Wenn man die verschiedenen Wirkungsarten des Chlors sorgfältig studiert, so findet man, dass sich dieselben in drei Gruppen einteilen lassen.

(1) Die erste Wirkungsart des Chlors besteht darin, dass es sich direkt mit anderen Elementen vereinigt, wie in den Versuchen mit Antimon und Kupfer. Ebenso vereinigt es sich, wie später gezeigt werden wird, mit Wasserstoff und vielen anderen Elementen. Die Verbindungen des Chlors mit anderen Elementen heissen *Chloride*. Die Verbindung des Antimons mit Chlor, $SbCl_3$, heisst Antimonchlorid, die Verbindung des Zinks mit Chlor, $ZnCl_2$, Zinkchlorid u. s. w. Wenn ein Element mehrere Verbindungen mit Chlor bildet, so werden dieselben durch Namen unterschieden, die in ähnlicher Weise gebildet sind wie die zur Unterscheidung verschiedener Oxyde dienenden Namen. Quecksilber bildet zwei Chloride, deren Zusammensetzung den Formeln $HgCl$ und $HgCl_2$ entspricht. Das erste, welches weniger Chlor enthält, als das zweite, heisst *Merkurochlorid*, das zweite *Merkurichlorid*. Auch das Eisen bildet zwei Chloride, deren Formeln $FeCl_2$ und $FeCl_3$ sind. Das erste heisst *Ferrochlorid*, das zweite *Ferrichlorid*. Auch die Bezeichnungen *Eisendichlorid* und *Eisentrichlorid* sind im Gebrauch.

(2) Die zweite Wirkungsweise des Chlors ist die sogenannte Substitution. Ein Beispiel derselben bildet die Einwirkung des Chlors auf Terpentinöl. Der allgemeine Charakter dieser Wirkungsweise mag mit Hilfe des folgenden Beispiels erläutert werden. Es giebt eine wichtige Verbindung

von Kohlenstoff und Wasserstoff, das sogenannte Benzol, dessen Zusammensetzung durch die Formel C_6H_6 ausgedrückt wird. Wenn durch diese Verbindung welche eine Flüssigkeit ist, Chlor geleitet wird, so wird ein Gas abgegeben, welches leicht als Chlorwasserstoff, HCl, erkannt werden kann. Diese Einwirkung dauert so lange, bis gar kein Wasserstoff mehr mit dem Kohlenstoff verbunden ist, sondern an Stelle des Benzols eine Verbindung von der Formel C_6Cl_6 entstanden ist. Dieselbe ist das Endprodukt einer Reihe von Reaktionen, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl;$$
$$C_6H_5Cl + Cl_2 = C_6H_4Cl_2 + HCl;$$
$$C_6H_4Cl_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl_3 + HCl;$$
$$C_6H_3Cl_3 + Cl_2 = C_6H_2Cl_4 + HCl;$$
$$C_6H_2Cl_4 + Cl_2 = C_6HCl_5 + HCl;$$
$$C_6H\,Cl_5 + Cl_2 = C_6Cl_6 + HCl.$$

Bei jeder von diesen Reaktionen wird ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor ersetzt, aber der Wasserstoff entweicht nicht in freiem Zustand, sondern er verbindet sich mit Chlor und entweicht in Form von Chlorwasserstoff.

Die dritte Wirkungsweise des Chlors, auf welcher die bleichende Wirkung derselben beruht, besteht darin, dass es sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet und den Sauerstoff desselben frei macht. Diese Wirkung findet nicht im dunkeln, dagegen sehr leicht im direkten Sonnenlicht statt. Andererseits wissen wir, dass, wenn Sauerstoff unter geeigneten Umständen auf Chlorwasserstoff wirkt, Wasser gebildet und Chlor ausgeschieden wird. Unter gewissen Bedingungen ist also die folgende Reaktion möglich:

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2;$$

während unter anderen Bedingungen diese Reaktion möglich ist:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Diese beiden Thatsachen scheinen mit einander in Widerspruch zu stehen. Welche Rolle das Sonnenlicht spielt, ist nicht bekannt, aber man weiss, dass es die verschiedenartigsten chemischen Verwandlungen hervorzubringen vermag. Ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor braucht man z. B. nur einen Augenblick dem direkten Sonnenlicht auszusetzen, um zu bewirken, dass sich die beiden Gase mit grosser Heftigkeit vereinigen. Auch die verschiedenen Prozesse, welche man mit dem allgemeinen Namen Photographie bezeichnet, beruhen auf chemischen Veränderungen, die durch das Sonnenlicht hervorgebracht werden. Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs durch Sauerstoff und die Zersetzung des Wassers durch Chlor lässt sich jedoch ohne Rücksicht auf die Wirkung des Sonnenlichtes durch eine Betrachtung der die Reaktionen begleitenden Wärmeerscheinungen erklären. Die Bildung von 1 Molekül Wasser im gasförmigen Zustand ist von einer Entwickelung von 56,888c., die Zersetzung von 2 Molekülen Chlorwasserstoff von einer Absorption von 44,002c. begleitet. Daher ist die Reaktion

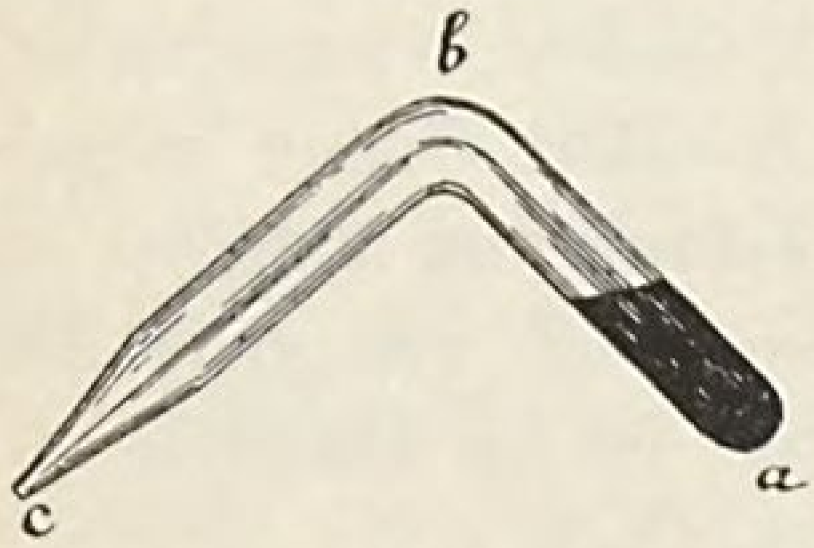
$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$

von Wärmeentwickelung begleitet. Sie ist eine exothermische Reaktion und kann also stattfinden, ohne dass Energie von aussen zugeführt wird. Bei der Bildung von flüssigem Wasser beträgt die entwickelte Wärme für 1 Molekül 68,360c., während die bei der Bildung von 2 Molekülen Chlowasserstoff in Lösung entwickelte Wärme 78,630c. beträgt. Die bei der Bildung von Chlorwasserstoff in Lösung entwickelte Wärme ist also grösser als die zur Zersetzung des Wassers erforderliche Menge und daher findet diese Reaktion statt. Hiermit ist jedoch nicht erklärt, welche Rolle das Sonnenlicht bei dem Vorgang spielt.

Chlorhydrat und flüssiges Chlor. — Wenn Chlor in Wasser, welches bis fast auf den Gefrierpunkt abgekühlt

ist, eingeleitet wird, so scheiden sich Krystalle aus. Dieselben bestehen aus Chlor und Wasser in dem durch die Formel $Cl + 5H_2O$ ausgedrückten Verhältnis. Wenn man annimmt, dass sich die Verbindung durch Vereinigung der Moleküle von Chlor und Wasser bildet, so ist die Formel, welche dies ausdrückt, $Cl_2 + 10H_2O$. Die Verbindung gibt bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ab und zerfällt vollständig in Chlor und Wasser. Wenn sie gelinde erwärmt wird, so gibt sie das Chlor sehr schnell ab. Faraday benutzte dieses Verhalten der Verbindung, um das Chlor einem hohen Druck und einer niedrigen Temperatur auszusetzen. Er brachte zu diesem Zwecke etwas Chlorhydrat in ein starkes Glasrohr von der in Fig. 6 abgebildeten Form. Die Verbindung wurde in den mit a b bezeichneten Teil des Rohrs gebracht und dann wurde das andere Ende des Rohrs c zugeschmolzen. Der Arm a b wurde durch Eintauchen in warmes Wasser erwärmt, während gleichzeitig der andere Arm b c durch eine Kältemischung abgekühlt wurde. Unter diesen Umständen wird das Chlor von dem Hydrat abgegeben, da es aber nicht entweichen kann, wird der Druck im Rohr grösser und grösser, bis schliesslich das Gas unter dem Einfluss des Druckes und der niedrigen Temperatur flüssig wird.

Fig. 6.



Anwendung des Chlors. — Das Chlor findet in den Gewerben, namentlich zum Bleichen eine ausgedehnte Anwendung. Auch dient es zur Fabrikation zahlreicher Verbindungen, welche Chlor enthalten. Die wichtigsten derselben sind der Chlorkalk und das Kaliumchlorat. Chlor ist, wenn es in genügender Menge angewandt wird, ein ausgezeichnetes Desinfektionsmittel. Die grösste Menge des Chlors, welches fabriziert wird, wird in Chlorkalk oder

Calciumhypochlorit verwandelt, eine Verbindung, die bequem transportiert werden kann und aus der man leicht Chlor entwickeln kann. Schon in Berührung mit der Luft erleidet er eine partielle Zersetzung, infolge deren Chlor frei wird. Versetzt man ihn mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so gibt er, wie wir später sehen werden, sein Chlor vollständig ab. Dieser Chlorkalk wird jetzt fast ausschliesslich anstatt des gasförmigen Chlors zum Bleichen benutzt.

Chlorwasserstoff.

Geschichtliches. — Der Chlowasserstoff oder die Salzsäure wurde in grösserer Menge zuerst von Glauber im siebzehnten Jahrhundert dargestellt, und seine Beschreibung erinnert an diejenigen, welche man heutzutage häufig von patentierten Heilmitteln liest. Er stellte die Verbindung nach derselben Methode dar, deren man sich noch heute bedient, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz.

Einwirkung von Wasserstoff auf Chlor. — Wenn Wasserstoff und Chlor im Dunkeln zusammengebracht werden, so findet keine Einwirkung statt, so lange man auch das Gasgemisch stehen lässt. Im zerstreuten Tageslicht dagegen vereinigen sich die beiden Gase nach und nach mit einander, und wenn man das Gemisch einen Augenblick dem direkten Sonnenlicht aussetzt, so tritt Explosion ein, und dies ist ein Zeichen, dass sich die beiden Gase mit einander vereinigt haben. Dieselbe plötzliche Vereinigung wird bewirkt, wenn man eine Flamme oder einen Funken mit dem Gemisch in Berührung bringt oder wenn man es einen Augenblick mit dem Licht, welches brennendes Magnesium ausstrahlt, beleuchtet. Ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor zeigt also ein wesentlich anderes Verhalten als ein

Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff. Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich weder im dunkeln, noch im direkten Sonnenlicht, sondern nur, wenn das Gemisch durch einen Funken oder eine Flamme entzündet wird.

Die Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor kann man auch dadurch bewirken, dass man eine Wasserstoffflamme in ein mit Chlor gefülltes Gefäss einführt. Der Wasserstoff brennt weiter, aber die Flamme nimmt ein ganz anderes Ansehen an und über der Mündung des Gefässes beobachtet man weisse Dämpfe. Dieses Brennen des Wasserstoffs in Chlor ist etwas ganz ähnliches wie das Brennen von Wasserstoff in Sauerstoff. Es findet einfach in beiden Fällen eine Vereinigung der beiden Gase statt, die von einer Entwickelung von Licht und Wärme begleitet ist. Gerade so wie mit Hilfe eines geeigneten Apparates Sauerstoff in Wasserstoff verbrannt werden kann, so kann auch das Chlor in Wasserstoff verbrannt werden.

Das Verhältnis der Volume Wasserstoff und Chlor, die sich mit einander verbinden, und das Verhältnis dieser Volume zum Volum der entstehenden Verbindung ist nicht so leicht zu ermitteln als das Verhältnis der Volume, nach welchem sich Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen, hauptsächlich deshalb, weil Chlor auf Quecksilber einwirkt und sich in Wasser löst. Man muss ein indirektes Verfahren anwenden.

Anstatt Wasserstoff und Chlor zu vereinigen, zerlegt man den Chlorwasserstoff und bestimmt die Volume des Wasserstoffs und des Chlors, die man erhält. Dies lässt sich in der Weise ausführen, dass man Chlorwasserstoff in einen ähnlichen Apparat wie der zur Zersetzung des Wassers dienende mit Hilfe des elektrischen Stromes zerlegt. Da aber Chlor in Wasser löslich ist, so wird der Apparat mit einer gesättigten Salzlösung gefüllt, zu der man eine starke Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser hinzugefügt hat. Wenn

man einen einigermassen starken Strom durch diese Flüssigkeit gehen lässt, so wird der Chlorwasserstoff zersetzt, so dass sich an dem einen Pol Wasserstoff, an dem anderen Chlor abscheidet, und zwar dem Volum nach gerade soviel Wasserstoff als Chlor. Es ist daher wahrscheinlich, dass in dem Chlorwasserstoff gleiche Volume der beiden Bestandteile verbunden sind.

Für das weitere Studium der Volumverhältnisse ist der folgende Versuch wertvoll. Man füllt ein Rohr mit Chlorwasserstoffgas und bringt ein kleines Stückchen Kalium in dasselbe. Es findet die durch die folgende Gleichung ausgedrückte Zersetzung statt;

$$K + HCl = KCl + H.$$

Das übrigbleibende Gas ist, wie sich leicht zeigen lässt, Wasserstoff. Das Volum desselben ist genau gleich der Hälfte des Volums des zersetzten Chlorwasserstoffgases. Aus dieser Thatsache und der anderen, dass man bei der Zersetzung des Chlorwaserstoffs durch den elektrischen Strom gleiche Volume Wasserstoff und Chlor erhält, geht hervor, dass sich 1 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff zu 2 Volumen Chlorwasserstoff vereinigen, was bereits in dem Kapitel über die Atomtheorie erwähnt wurde. Die Gewichte von Wasserstoff und Chlorwasserstoff verhalten sich wie 1 : 36.37, d. h. 36.37 Teile Chlorwasserstoff enthalten 35.37 Teile Chlor und 1 Teil Wasserstoff.

Darstellung. — Der Chlorwasserstoff wird sowohl im Laboratorium als auch im grossen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz dargestellt. Zwischen diesen beiden Substanzen können zwei verschiedene Reaktionen stattfinden, und ob die eine oder die andere stattfindet, hängt hauptsächlich von der Menge der angewandten Schwefelsäure ab. Wenn die beiden Substanzen im Verhältnis ihrer Mole-

kulargewichte zusammengebracht werden, so findet hauptsächlich die folgende Reaktion statt:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

In diesem Falle wird *ein* Wasserstoffatom in dem Molekül der Schwefelsäure durch das Natriumatom des Natriumchlorids ersetzt, während sich der Wasserstoff und das Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigen. Wenn dagegen die beiden Substanzen im Verhältnis des doppelten Molekulargewichtes des Natriumchlorids zu dem einfachen Molekulargewicht der Schwefelsäure zusammengebracht werden, so findet die folgende Reaktion statt:

$$2NaCl + H_2SO_4 = N_2SO_4 + 2HCl.$$

Eigenschaften. — Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von scharfem, durchdringendem Geschmack und erstickendem Geruch. Er ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich, indem 1 Volum Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 450 und bei 0° 500 Volume desselben löst. Die Lösung des Gases in Wasser ist die sogenannte Salzsäure. Das Gas übt eine so grosse Anziehung auf das Wasser aus, dass es den Wasserdampf der Luft verdichtet. Wenn daher das Gas, welches selbst vollkommen farblos und durchsichtig ist, mit der Luft in Berührung kommt, so entstehen dichte weisse Wolken, die sich nicht bilden, wenn es nicht mit der Luft in Berührung kommt, wie man leicht zeigen kann, indem man Glasgefässe mit dem Gas füllt. Chlorwasserstoff ist nicht brennbar und unterhält die Verbrennung nicht, d. h. es verbindet sich unter gewöhnlichen Umständen nicht mit Sauerstoff, und Substanzen, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, verbinden sich nicht mit Chlorwasserstoff. Andererseits haben wir gesehen, dass der Sauerstoff unter gewissen Umständen auf Chlorwasserstoff einwirkt und eine Entwickelung von Chlor bewirkt. Das Gas lässt sich verhältnismässig leicht zu einer Flüssigkeit verdichten.

Wenn eine konzentrierte Lösung von Chlorwasserstoff erhitzt wird, so wird Gas abgegeben, wenn dagegen eine verdünnte Lösung erhitzt wird, so wird Wasser abgegeben. Wenn die Zusammensetzung der Flüssigkeit der Formel $HCl + 8H_2O$ entspricht, so siedet sie unter dem gewöhnlichen Luftdruck, ohne dass sich die Zusammensetzung ändert. Wenn der Druck erniedrigt wird, so ändert sich die Zusammensetzung der übergehenden Flüssigkeit während der Destillation, so dass sie umso mehr Chlorwasserstoff enthält, je niedriger der Druck wird. Dieser Umstand scheint zu beweisen, dass die Flüssigkeit von der Zusammensetzung $HCl + 8H_2O$, welche unter dem gewöhnlichen Luftdruck bei 110° siedet, keine chemische Verbindung ist. Andererseits zeigt sie aber sicher nicht das Verhalten der meisten gewöhnlichen Lösungen von Gasen.

Es giebt eine bestimmte Verbindung von Chlorwasserstoff mit Wasser, das sogenannte *Chlorwasserstoffhydrat*, welches die Zusammensetzung $HCl + 2H_2O$ hat. Dasselbe entsteht, wenn man Chlorwasserstoffgas in die auf —22° abgekühlte konzentrierte wässerige Lösung einleitet. Unter diesen Umständen scheidet sich das Hydrat in Form von Krystallen aus.

Die *käufliche Salzsäure* ist eine gelbliche Flüssigkeit, deren Farbe durch Verunreinigungen wie Eisen und organische Substanzen verursacht wird. Dieselbe wird in den Sodafabriken gewonnen. Diese Substanz, welche in den Gewerben eine ausgedehnte Anwendung findet, kommt nicht in der Natur vor, sondern wird aus Kochsalz fabriziert. Nach dem Verfahren, welches am meisten in Gebrauch ist, wird das Salz zunächst durch Behandlung mit Schwefelsäure in Natriumsulfat, Na_2SO_4, verwandelt. Hierbei entsteht natürlich Chlorwasserstoff. Als die ersten Fabriken in England betrieben wurden, liess man das Gas als wertloses Nebenprodukt in die Luft entweichen, es übte aber auf die

Vegetation der Umgebung einen so schädlichen Einfluss aus, dass den Fabriken durch Gesetz verboten wurde, das Gas in die Luft entweichen zu lassen. Das Gas wird jetzt dadurch aufgefangen, dass man es durch Türme strömen lässt, in denen es mit einer grossen Oberfläche von Backstein- oder Sandsteinplatten in Berührung kommt, über die ein ununterbrochener Strom von kaltem Wasser fliesst. Das Wasser löst den Chlorwasserstoff auf und die so erhaltene Lösung bildet die Salzsäure des Handels. Auf diese Weise werden ungeheure Mengen der Säure gewonnen, da sie jedoch eine sehr vielseitige Anwendung findet, so hat sie immer noch einen gewissen Handelswert.

Reine Salzsäure ist eine Lösung des reinen Gases in reinem Wasser. Sie ist farblos, und wenn sie konzentriert ist, so stösst sie an der Luft Dämpfe aus. Wenn die Lösung erhitzt wird, so giebt sie einen grossen Teil des Gases ab. Durch Sieden kann sie vollständig verdampft werden.

Chemische Wirkung der Chlorwasserstoffsäure. — Wenn man die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die verschiedenen Elemente systematisch studiert, so wird man finden, dass in vielen Fällen dieselbe Reaktion stattfindet, welche wir bei der Darstellung des Wasserstoffs durch Einwirkung von Salzsäure auf Zink kennen gelernt haben. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

Die folgenden Gleichungen drücken die Reaktionen aus, welche stattfinden bei der Einwirkung der Säure auf Eisen:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2;$$

auf Zinn:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2;$$

auf Kalium:

$$K + HCl = KCl + H \text{ oder}$$
$$K_2 + 2HCl = 2KCl + H_2;$$

auf Natrium:

$$Na_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2;$$

auf Calcium:

$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2; \text{ u. s. w.}$$

Andererseits giebt es viele Elemente, welche nicht dieses Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure zeigen. Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff und Bor mögen als Beispiele dienen. Diese Elemente wirken auf Chlorwasserstoffsäure überhaupt nicht ein. Wir können daher die Elemente in zwei Klassen einteilen: (1) diejenigen, welche auf Chlorwasserstoff einwirken, indem sie an die Stelle des Wasserstoffs treten und Chloride bilden, und (2) diejenigen, welche auf Chlorwasserstoff nicht einwirken.

Wenn ferner die Chlorwassersäure auf die Oxyde derjenigen Elemente einwirkt, welche an die Stelle des Wasserstoffs der Säure treten können, so entstehen dieselben Chloride, welche bei der Einwirkung der Säure auf die Elemente entstehen, aber es wird kein Wasserstoff frei, sondern es entsteht Wasser. Wenn z. B. die Säure auf Zinkoxyd ZnO, einwirkt, so findet die folgende Reaktion statt;

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O.$$

Die Reaktionen mit Calciumoxyd und Kaliumoxyd werden beziehungsweise durch die Gleichungen

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$

$$\text{und } K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$$

ausgedrückt.

In diesen Reaktionen sind zwei Kräfte wirksam, welche die Umwandlung hervorzubringen streben, nämlich erstens die Verwandtschaft des mit dem Sauerstoff verbundenen Elementes zum Chlor und zweitens die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff. Es lässt sich daher erwarten, dass die Chlorwasserstoffsäure auf die Oxyde leichter einwirkt als auf die Elemente, und man hat gefunden, dass dies thatsächlich der Fall ist.

Wenn die sogenannten Hydroxyde derjenigen Elemente, die auf die Chlorwasserstoffsäure einwirken, mit der Säure in Berührung gebracht werden, so entstehen dieselben Produkte wie bei der Einwirkung der Säure auf die Oxyde, und zwar noch leichter als in diesem Falle. So setzen sich z. B. Kaliumhydroxyd und Chlorwasserstoff zu Kaliumchlorid und Wasser um:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O;$$

aus Calciumhydroxyd und Chlorwasserstoff entsteht Calciumchlorid und Wasser:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O;$$

aus Aluminiumhydroxyd und Chlorwasserstoff entseht Aluminiumchlorid und Wasser:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O.$$

Es gibt also Elemente, die auf Chlorwasserstoff einwirken, indem sie Wasserstoff frei machen und Chloride bilden. Die Oxyde und Hydroxyde dieser Elemente wirken ebenfalls auf Chlorwasserstoff ein und es entstehen Chloride und Wasser. Die Elemente, welche dieses Verhalten zeigen, werden gewöhnliche *Metalle* oder aus Gründen, die wir später kennen lernen werden, *basenbildende Elemente* genannt.

Wenn diejenigen Elemente, welche nicht aus Chlowasserstoffsäure Wasserstoff frei machen, direkt mit Chlor behandelt werden, so verbinden sie sich in der Regel mit demselben zu Chloriden. Diese Chloride unterscheiden sich jedoch wesentlich von den Metallchloriden, namentlich in ihrem Verhalten zu Wasser. Zwei Beispiele mögen für den Augenblick genügen. Phosphor bildet ein Chlorid von der Formel PCl_3, das sogenannte Phosphortrichlorid. In Berührung mit Wasser erleidet es die folgende Zersetzung:

$$PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl.$$

Borchlorid, BCl_3, erleidet in Berührung mit Wasser dieselbe Zersetzung:

$$BCl_3 + 3H_2O = BO_3H_3 + 3HCl.$$

In ähnlicher Weise streben auch die übrigen Chloride dieser Klasse in Oxyde oder Hydroxyde überzugehen, wenn sie in Berührung mit Wasser gebracht werden. Diejenigen Elemente, welche in Berührung mit Chlorwasserstoff keinen Wasserstoff frei machen und keine Chloride bilden, werden im allgemeinen *Nichtmetalle, Metalloide* oder, aus später zu erörternden Gründen, *säurebildende Elemente* genannt. Die Chloride der säurebildenden Elemente werden in der Regel durch Wasser in die entsprechenden Oxyde oder Hydroxyde verwandelt. Das Oxyd eines basenbildenden Elementes oder eines Metalls wird im allgemeinen von Chlorwasserstoffsäure angegriffen und es entsteht ein Chlorid und Wasser. Das Chlorid eines säurebildenden Elementes wird dagegen von Wasser angegriffen und es entsteht ein Hydroxyd oder ein Oxyd, und Chlorwasserstoff. Wir werden den entgegengesetzten Charakter dieser beiden Klassen von Elementen an zahlreichen Beispielen kennen lernen und wir werden sehen, dass viele der wichtigsten und charakteristischsten Reaktionen durch diese Verschiedenheit verursacht werden.

NEUNTES KAPITEL.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Allgemeines. — Chlor verbindet sich, wie wir gesehen haben, sehr leicht mit Wasserstoff und Wasserstoff mit Sauerstoff, und die Produkte sind beständige Verbindungen. Andererseits kann das Chlor nicht direkt mit Sauerstoff in Verbindung gebracht werden. Durch indirekte Prozesse können die beiden Elemente in Verbindung gebracht werden, aber die Verbindungen zerfallen sehr leicht in die beiden Bestandteile Chlor und Sauerstoff. Bevor wir jedoch die Verbindungen von Chlor und Sauerstoff betrachten, wollen wir uns zunächst, soweit es nötig ist, mit den Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff bekannt machen, die am leichtesten darzustellen sind und aus denen die Oxyde gewonnen werden.

Hauptreaktionen für die Darstellung der Verbindungen von Chlor mit Wasserstoff und Sauerstoff. — Eine der Hauptreaktionen, die man zur Darstellung von Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff benutzt, besteht darin, dass man Kaliumhydroxyd mit Chlor behandelt. Die starke Affinität des Chlors für Kalium, welche sich in der Zersetzung des Chlorwasserstoffs durch Kalium zeigt, lässt erwarten, dass sich bei der Einwirkung von Chlor auf Kaliumhydroxyd Kaliumchlorid KCl, bildet:

$$KOH + Cl = KCl + O + H.$$

Chlor hat aber auch eine starke Affinität für Wasserstoff, so dass ausser der Bildung von Kaliumchlorid auch die Bildung von Chlorwasserstoff erwartet werden muss:

$$KOH + 2Cl = KCl + HCl + O.$$

Der Sauerstoff aber kann sich mit Kaliumchlorid verbinden und Verbindungen von der Zusammensetzung $KClO, KClO_2$, $KClO_3$ und $KClO_4$ bilden, und wenn eine Bildung von Chlorwasserstoff stattfindet, so würde sich dasselbe mit Kaliumhydroxyd zu Kaliumchlorid und Wasser umsetzen:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O.$$

Wenn wir das Chlor auf Kaliumhydroxyd einwirken lassen, so können wir erwarten, dass erstens Kaliumchlorid KCl, zweitens eine Verbindung von Kalium, Chlor und Sauerstoff und drittens Wasser entsteht. Der Versuch lehrt, dass der Vorgang, welcher sich erwarten lässt, thatsächlich stattfindet. Die Verbindung von Kalium, Chlor und Sauerstoff hat je nach den Bedingungen, unter denen der Versuch ausgeführt wird, eine verschiedene Zusammensetzung. In einer warmen und konzentrierten Kaliumhydroxydlösung entsteht ein Produkt von höherem Sauerstoffgehalt als in einer kalten und verdünnten Lösung. Wenn die Lösung warm und konzentriert ist, so findet die folgende Reaktion statt:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

Während fünf Atome in Form des Chlorids erscheinen, erscheint eins in Form einer Sauerstoffverbindung, $KClO_3$, *Kaliumchlorat*, die wir bereits zur Darstellung des Sauerstoffs benutzt haben. Wenn die Lösung des Kaliumhydroxyds verdünnt ist, so findet die folgende Reaktion statt:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O.$$

Die sauerstoffhaltige Verbindung, welche in diesem Falle entsteht, ist *Kaliumhypochlorit*, KClO.

Kaliumchlorat, $KClO_3$, und *Kaliumhypochlorit*, KClO, stehen *zu* zwei Verbindungen $HClO_3$ und HClO in derselben Beziehung wie Kaliumchlorid, KCl, und Natriumchlorid,

NaCl, zur Chlorwasserstoffsäure. Diese Säure erhält man sehr leicht, wenn man auf Natriumchlorid Schwefelsäure einwirken lässt. Kaliumchlorid erleidet in Berührung mit Schwefelsäure dieselbe Verwandlung. Wir werden sehen, dass fast alle Verbindungen, welche Natrium oder Kalium enthalten, diese Metalle abgeben und an deren Stelle Wasserstoff aufnehmen, wenn sie mit Schwefelsäure behandelt werden.

Wenn Kaliumchlorid mit Schwefelsäure behandelt wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$2KCl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCl.$$

Behandelt man Kaliumchlorat mit Schwefelsäure, so findet in ähnlicher Weise die folgende Reaktion statt:

$$2KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HClO_3.$$

Die Verbindung $HClO_3$ nennt man *Chlorsäure*. Wenn Kaliumhypochlorit unter geeigneten Bedingungen mit Schwefelsäure behandelt wird, so findet genau derselbe Vorgang statt wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat:

$$2KClO + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HClO.$$

Die in diesem Falle entstehende Verbindung ist die sogenannte *unterchlorige Säure*.

Chlorsäure, $HClO_3$. — Eine gute Methode zur Darstellung der Chlorsäure aus Kaliumchlorat besteht darin, dass man eine wässerige Lösung des Chlorats mit Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, behandelt, die mit Kalium eine unlösliche Verbindung bildet. Die stattfindende Reaktion wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2KClO_3 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2HClO_3.$$

Die Verbindung K_2SiF_6 ist das sogenannte Kaliumfluosilikat oder Kieselfluorkalium. Diese Reaktion ist von demselben allgemeinen Charakter wie die zwischen Kaliumchlorat und Schwefelsäure stattfindende. Der Unterschied zwischen beiden Reaktionen ist der, dass Kaliumfluosilikat in Wasser unlöslich, Kaliumsulfat dagegen löslich ist. Bei Anwendung

von Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man daher eine Lösung von Chlorsäure, die frei von anderen Substanzen ist, vorausgesetzt dass genug Säure zugesetzt werde, um sämtliches Kalium in das unlösliche Fluosilikat zu verwandeln. Diese Lösung ist unbeständig, und wenn sie über 40° erwärmt wird, so zerfällt die Chlorsäure in folgender Weise:

$$4HClO_3, = Cl_2 + 3O + 2HClO_4 + H_2O.$$

Eigenschaften. — Chlorsäure wirkt im allgemeinen auf Metalle in derselben Weise ein wie Chlorwasserstoffsäure. Sie gibt ihren Wasserstoff ab und nimmt dafür das Metall auf. Auf diese Weise entstehen Verbindungen wie Kaliumchlorat, $KClO_3$, Natriumchlorat, $NaClO_3$, u. s. w. Da sie so leicht Sauerstoff abgibt, findet sie ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Sauerstoff und als Oxydationsmittel, d. h. als ein Mittel, um anderen Substanzen Sauerstoff zuzuführen. Kaliumchlorat und andere Verbindungen von ähnlichem Charakter finden in der Feuerwerkerei Anwendung *).

Unterchlorige Säure, HClO. — Dass Kaliumhypochlorit, KClO, durch Behandlung von Kaliumhydroxyd mit Chlor entsteht, wurde bereits erwähnt. Eine ähnliche Reaktion dient im grossen zur Fabrikation des Chlorkalks. Sie besteht darin, dass man gelöschten Kalk oder Calciumhydroxyd mit Chlor behandelt. Es findet folgende Reaktion statt:

$$Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Die Verbindung $Ca(ClO)_2$, das sogenannte Calciumhypochlorit entsteht aus der unterchlorigen Säure dadurch, dass zwei

*) Bei dem Experimentieren mit Kaliumchlorat muss man sehr vorsichtig zu Werke gehen, da es mit vielen Substanzen explosive Gemische bildet. Mit konzentrierten Säuren behandelt, erleidet es eine schnelle und lebhafte Zersetzung.

Wasserstoffatome in zwei Molekülen der Säure durch ein Atom des zweiwertigen Metalls Calcium ersetzt werden:

$$\text{Aus } \begin{matrix}HClO\\HClO\end{matrix} \text{ entsteht } Ca\begin{pmatrix}ClO\\ClO\end{pmatrix} \text{ oder } Ca(ClO)_2.$$

Ebenso wie bei der Behandlung von Kaliumhydroxyd mit Chlor Kaliumchlorid und Kaliumhypochlorit entsteht, so entsteht anscheinend bei der Behandlung von Calciumhydroxyd mit Chlor Calciumchlorid und Calciumhypochlorit. Wie später (s. Calciumhypochlorit) gezeigt werden wird, hat man Grund zu der Annahme, dass das Produkt, der sogenannte Chlorkalk, eine bestimmte chemische Verbindung und nicht ein blosses Gemenge des Chlorids und des Hypochlorits ist. Für den Augenblick wollen wir es als ein Gemenge ansehen, da es sich unter den meisten Umständen so verhält, als ob es ein solches wäre. Wenn der Chlorkalk mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt wird, so gibt er zuerst unterchlorige Säure und dann Chlor ab. Wir wollen zunächst das Verhalten der entsprechenden Kaliumverbindungen betrachten, weil dadurch das Verständnis des Vorganges erleichtert wird. Wenn ein Gemisch von Kaliumhypochlorit und Kaliumchlorid mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, so entsteht durch Einwirkung der Säure auf das Hypochlorit unterchlorige Säure und Kaliumsulfat:

$$2KClO + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HClO.$$

Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlorid entsteht gleichzeitig Chlorwasserstoff:

$$2KCl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCl.$$

Wenn aber unterchlorige Säure und Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht werden, so findet die folgende Reaktion statt:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2.$$

Wenn also ein Gemenge von Hypochlorit und Chlorid mit Schwefelsäure behandelt wird, se entsteht als Endprodukt der Reaktion freies Chlor:

$$KClO + KCl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + Cl_2.$$

Die entsprechende Reaktion für Chlorkalk wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 2H_2O + 2Cl_2.$$

Die unterchlorige Säure erhält man auch durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welchem Quecksilberoxyd suspendiert ist. Es findet die folgende Reaktion statt:

$$HgO + H_2O + 2Cl_2 = HgCl_2 + 2HOCl.$$

Die konzentrierte Lösung von unterchloriger Säure hat einen eigentümlichen Geruch, der an denjenigen des Chlors erinnert. Es ist der bekannte Geruch des Chlorkalkes. Die Säure zerfällt sehr leicht, wobei Chlor und eine Verbindung von Chlor und Sauerstoff entsteht. Eine Lösung der Säure bleicht ungefähr eben so gut wie Chlor, und wenn Chlorkalk zum Bleichen benutzt wird, so ist es vorzugsweise die aus dem Hypochlorit entstehende unterchlorige Säure, auf welcher die bleichende Wirkung beruht.

Die unterchlorige Säure ist ebenso wie die Chlorsäure ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel und wird als solches im Laboratorium benutzt.

Chlorige Säure, $HClO_2$. — Diese Säure wird durch Einleiten von Chlortrioxyd, Cl_2O_3, in Wasser dargestellt:

$$Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2.$$

Sie ist wie die anderen Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff sehr unbeständig. Unter dem Einfluss von Wärme zerfällt sie in Chlor, Chlorsäure und Wasser, und die Chlorsäure erleidet dann eine weitere Zersetzung.

Ueberchlorsäure oder Perchlorsäure, $HClO_4$. — Bei der Darstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumchlorat findet, wie früher bereits erwähnt wurde, zunächst die folgende Reaktion statt:

$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2.$$

Die Verbindung $KClO_4$, *Kaliumperchlorat*, kann von

dem Chlorid getrennt werden, indem man das Gemisch mit kaltem Wasser behandelt, in welchem sich das Chlorid leicht löst, während das Perchlorat fast unlöslich ist. Aus dem Perchlorat lässt sich die Ueberchlorsäure in derselben Weise darstellen wie die Chlorsäure aus Kaliumchlorat, nämlich durch Behandlung mit Kieselfluorwasserstoffsäure (s. Chlorsäure). Die Ueberchlorsäure ist in konzentrierter Lösung jedoch bedeutend beständiger als die anderen Sauerstoffverbindungen des Chlors, und wenn man das Perchlorat mit Schwefelsäure behandelt, so kann man die Ueberchlorsäure aus dem Gemisch durch Destillation abscheiden.

Die reine Ueberchlorsäure, $HClO_4$, ist eine farblose rauchende Flüssigkeit. Das Experimentieren mit derselben ist gefährlich, da sie auf die Haut gebracht schmerzhafte und schwer heilende Wunden erzeugt, und sehr unbeständig und explosiv ist. Sie gibt ihren Sauerstoff ausserordentlich leicht ab und verwandelt infolge dessen brennbare Substanzen, mit denen sie in Berührung kommt, unter Explosion in gasförmige Produkte.

Man kennt zwei Hydrate der Ueberchlorsäure von der Zusammensetzung $HClO_4 + H_2O$ und $HClO_4 + 2H_2O$, die man auch durch die Formeln H_3ClO_5 und H_5ClO_6 bezeichnet. Diese Hydrate sind beständiger als die Säure $HClO_4$.

Allgemeines. — Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass die Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff eine Reihe bilden, deren Glieder in einer sehr einfachen Beziehung zu einander stehen. Einschliesslich des Chlorwasserstoffs besteht die Reihe aus folgenden Gliedern:

Chlorwasserstoff	HCl
Unterchlorige Säure	$HClO$
Chlorige Säure	$HClO_2$
Chlorsäure	$HClO_3$
Ueberchlorsäure	$HClO_4$.

Jedes folgende Glied der Reihe enthält ein Atom Sauerstoff mehr als das vorhergehende, während das Verhältnis von Wasserstoff und Chlor in allen Gliedern dasselbe ist. Die Verbindungen unterscheiden sich zwar in vieler Hinsicht sehr bedeutend, zeigen aber doch auch wieder eine gewisse Uebereinstimmung in ihrem Verhalten. Auf Metalle und auf die Oxyde und Hydroxyde derselben wirken im allgemeinen alle Glieder der Reihe in derselben Weise ein wie die Chlorwasserstoffsäure, d. h. es entstehen durch diese Einwirkung Produkte, welche keinen Wasserstoff, sondern an Stelle desselben ein Metall enthalten. Beispiele derartiger Verbindungen, die wir kennen gelernt haben, sind Kaliumchlorat, $KClO_3$, Calciumhypochlorit, $Ca(ClO)_2$, Kaliumchlorit, $KClO_2$, und Kaliumperchlorat, $KClO_4$. Alle diese Verbindungen gehören zu der Klasse der sogenannten *Salze*, auf die wir sogleich zurückkommen werden. Während es eine Gruppe von Elementen gibt, auf welche Chlorwasserstoffsäure nicht einwirkt, wirken andererseits die Sauerstoffverbindungen der angeführten Reihe in vielen Fällen auf diese Elemente ein und verwandeln sie in Oxyde. So werden z. B. Schwefel und Phosphor, die von Salzsäure nicht angegriffen werden, durch die Sauerstoffverbindungen des Chlors in die Oxyde verwandelt.

Das Hinzukommen von Sauerstoff zu Wasserstoff und Chlor endlich vermindert die Beständigkeit der Verbindung. Die Chlorwasserstoffsäure z. B. zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, während die unterchlorige Säure, $HClO$, und die übrigen Glieder der Reihe durch Unbeständigkeit ausgezeichnet sind. Je grösser indessen der Sauerstoffgehalt der Verbindung ist, desto grösser ist die Beständigkeit desselben. Die beständigste von den Sauerstoffverbindungen ist die Ueberchlorsäure. Eine andere Thatsache, die hervorgehoben zu werden verdient, ist die, dass die Metallderivate oder Salze dieser Säuren beständiger sind als die Säuren selbst. Viele von ihnen können auf eine verhältnismässig

hohe Temperatur erhitzt werden, ohne dass sie eine Zersetzung erleiden. Dies gilt namentlich von den Perchloraten. Man wird sich erinnern, dass, wenn man Kaliumchlorat zum Zwecke der Darstellung des Sauerstoffs erhitzt, sich die vollständige Zersetzung desselben in zwei verschiedenen Reaktionen vollzieht. Zunächst entsteht Kaliumchlorat. Um dieses zu zersetzen, muss aber die Hitze bedeutend über diejenige Temperatur gesteigert werden, welche zur Zerlegung des Chlorats genügte.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff. — Die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff sind:

Chlormonoxyd, Cl_2O, *Chlortrioxyd*, Cl_2O_3, und *Chlordioxyd*, ClO_2.

Das *Chlormonoxyd*, Cl_2O, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf trockenes Quecksilberoxyd:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Es ist ein Gas, welches sich leicht zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Das spezifische Gewicht des Gases entspricht der Molekularformel Cl_2O. Es ist äusserst unbeständig und zerfällt unter dem Einfluss von Wärme in Chlor und Sauerstoff. Mit Wasser vereinigt es sich zu unterchloriger Säure:

$$Cl_2O + H_2O = 2HOCl.$$

Chlortrioxyd, Cl_2O_3, ist ein grünlichgelbes Gas, welches sich zu einer äusserst unbeständigen Flüssigkeit verdichten lässt. Man erhält es durch Behandlung eines Gemisches von Arsentrioxyd und Kaliumchlorat mit Salpetersäure. Zunächst entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Kaliumchlorat Chlorsäure:

$$KClO_3 + HNO_3 = KNO_3 + HClO_3.$$

Die Chlorsäure zerfällt dann in Berührung mit dem Arsentrioxyd in folgender Weise:

$$2HClO_3 + As_2O_3 = As_2O_5 + Cl_2O_3 + H_2O.$$

Chlordioxyd, ClO_2, ist ein sehr unbeständiges Gas von

grünlichgelber Farbe. Es entsteht durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchlorat, und zwar infolge der Zersetzung der zuerst entstehenden Chlorsäure:

$$2KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HClO_3;$$

$$6HClO_3 = 2HClO_4 + 2H_2O + 4ClO_2.$$

Wenn mässig verdünnte Salzsäure auf Kaliumchlorat einwirkt, so entsteht ein grünlichgelbes Gas, das sogenannte *Euchlorin*. Dasselbe ist ein Gemisch von Chlor und Chlordioxyd, welches in folgender Weise entsteht:

$$2KClO_3 + 4HCl = 2KCl + 2H_2O + 2ClO_2 + Cl_2$$

Brennbare Substanzen brennen in Chlordioxyd mit Heftigkeit. Um diese Wirkung zu beobachten, bringt man in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss ein Stückchen Phosphor und auf diesen etwas Kaliumchlorat. Lässt man dann mit Hilfe einer Pipette oder eines engen Glasrohrs einige Tropfen konzentrierte Schwefesäure zufliessen, so wird man beobachten wie der Phosphor unter Wasser brennt. Die Schwefelsäure bewirkt die Bildung von Chlordioxyd und dieses bewirkt die Verbrennung des Phosphors.

Konstitution der Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff. — Die Konstitution von unbeständigen Verbindungen zu bestimmen, die leicht vollständig in ihre Bestandteile zerfallen, ist schwierig und in vielen Fällen unmöglich. Aus diesem Grunde wissen wir über die Konstitution der Verbindungen der Sauerstoffsäuren des Chlors sehr wenig. Wenn man die Zusammensetzung dieser Verbindungen mit derjenigen des Chlorwasserstoffs vergleicht, so könnte man denken, sie seien Verbindungen des Chlorwasserstoffs mit verschiedenen Mengen Sauerstoff. Wir haben aber gesehen, dass Wasserstoff und Chlor einwertige Elemente sind. Wenn in dem Molekül des Chlorwasserstoffs, H—Cl, das Bindungsvermögen jedes der beiden Atome erschöpft ist, so kann das Molekül unmöglich Sauer-

stoff aufnehmen und eine Verbindung von der Formel H—Cl—O oder O—H—Cl bilden. Andererseits kann man sich leicht vorstellen, dass die Atome Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff in einer solchen Weise unter einander verbunden sind, dass Wasserstoff und Chlor einwertig und Sauerstoff zweiwertig ist. Dies wird durch die Formel Cl—O—H ausgedrückt. Ferner hat es eine eingehende Untersuchung von Verbindungen, die Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, sehr wahrscheinlich gemacht, dass in solchen Verbindungen in der Regel der Wasserstoff mit dem Sauerstoff verbunden ist, wie es die obige Formel ausdrückt und wie es auch die Formeln von Verbindungen wie Kaliumhydroxyd K—O—H,

Calciumhydroxyd, $Ca\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$ und Aluminiumhydroxyd $Al\begin{matrix}\diagup OH\\ - OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$

ausdrücken. Um alle Gründe, welche man für diese Annahme hat, zu verstehen, muss man zahlreiche Thatsachen kennen, deren Kenntnis sich nur nach und nach erwerben lässt. Was die Hydroxyde von der Art der genannten Beispiele betrifft, so ist die durch die Formeln ausgedrückte Annahme sicher einfacher als alle anderen, die vorgeschlagen worden sind, und sie stehen mit keiner bekannten Thatsache in Widerspruch. Wenn wir daher annehmen, dass in den Säuren des Chlors der Wasserstoff mit Sauerstoff verbunden ist oder dass sie Hydroxyde sind, so erhalten wir für diese Verbindungen die Formeln H—O—Cl, H—O—ClO, H—O—ClO_2 und H—O—ClO_3. Wenn aber das Chlor einwertig ist, so können die weiteren Sauerstoffatome nicht direkt mit dem Chlor verbunden sein. Wenn wir annehmen, dass Wasserstoff und Chlor einwertig und Sauerstoff zweiwertig ist, so können wir die Konstitution dieser Verbindungen nicht anders ausdrücken als durch die Formeln H—O—Cl, H—O—O—Cl, H—O—O—O—Cl und H—O—O—O—O—Cl. Diese Formeln sind eine Zeit lang in Gebrauch gewesen,

doch sind erhebliche Bedenken gegen dieselben geltend gemacht worden. Die Formeln drücken Verbindungen aus, in denen Sauerstoffatome unter einander verbunden sind. Das Verhalten von Wasserstoffdioxyd und Ozon zeigt aber, dass diese Art der Verbindung eine sehr unbeständige ist. Die Säuren des Chlors sind allerdings unbeständig genug, aber gerade diejenige, welche am meisten Sauerstoff enthält, ist die beständigste, was kaum zu erwarten sein dürfte, wenn die Sauerstoffatome in der durch die Formeln ausgedrückten Weise angeordnet wären. Dieser Einwand schliesst allerdings die Richtigkeit der Formeln nicht geradezu aus, aber er lässt sie doch mindestens fraglich erscheinen.

Die Ansicht, welche jetzt mehr zur Geltung kommt, stützt sich auf die Annahme, dass die Valenz des Chlors gegen Sauerstoff und gegen Sauerstoff und Wasserstoff oder gegen Hydroxyl, wie die Gruppe O—H genannt wird, eine verschiedene ist, nämlich dass das Chlor im Chlorwasserstoff und in der unterchlorigen Säure einwertig, in der chlorigen Säure dreiwertig, in der Chlorsäure fünfwertig und in der Ueberchlorsäure siebenwertig ist. Diese Ansicht wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

$$H-O-Cl,\quad H-O-Cl=O,\quad H-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{Cl}},\quad H-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{Cl}}=O.$$

Man nimmt mit Rücksicht auf andere ähnliche Verbindungen an, dass die chlorige Säure, die Chlorsäure und die Ueberchlorsäure in folgender Weise aus Hydroxyden durch Austritt von Wasser entstehen. Nach dieser Ansicht entsteht die chlorige Säure, O = Cl—O—H, aus dem Hydroxyd

$$Cl\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$ durch Austritt eines Moleküls Wasser,

$$Cl(OH)_3 = ClO(OH) + H_2O$$

die Chlorsäure aus dem Hydroxyd $Cl(OH)_5$ durch Austritt von zwei Molekülen Wasser,

$$Cl(OH)_5 = ClO_2(OH) + 2H_2O,$$

und die Ueberchlorsäure aus dem Hydroxyd $Cl(OH)_7$ durch Austritt von drei Molekülen Wasser,

$$Cl(OH)_7 = ClO_3(OH) + 3H_2O.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich in manchen Fällen die Hydroxyde bilden, wenn die Säuren in Wasser gelöst werden, allein sie lassen sich wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isolieren. Die Hydrate der Ueberchlorsäure, H_3ClO_5 und H_5ClO_6 scheinen derartige Verbindungen zu sein. Sie haben wahrscheinlich die durch die Formeln $O_2Cl(OH)_3$ und $OCl(OH)_5$ ausgedrückte Konstitution. Aus der Verbindung $Cl(OH)_7$ können durch wiederholten Austritt eines Moleküls Wasser die folgenden Verbindungen entstehen:

$$Cl(OH)_7 - H_2O = O\,Cl(OH)_5;$$
$$O\,Cl(OH)_5 - H_2O = O_2Cl(OH)_3;$$
$$O_2Cl(OH)_3 - H_2O = O_3Cl(OH).$$

Die drei Produkte sind die Ueberchlorsäure und die beiden Hydrate derselben. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen selbst bildet allerdings nur eine schwache Stütze für diese Annahme, dagegen spricht sehr zu Gunsten derselben das Verhalten ähnlicher Verbindungen des Elementes Jod, welches in vieler Hinsicht in seinem chemischen Verhalten mit Chlor übereinstimmt.

Vergleichung von Chlor und Sauerstoff. — Das Vermögen des Chlors, sich mit anderen Elementen zu verbinden, ist fast ebenso gross wie bei Sauerstoff. Es verbindet sich mit allen anderen Elementen mit Ausnahme des Fluors, allein es bildet nicht so viel verschiedenartige Verbindungen wie der Sauerstoff. Dieser verbindet sich mit manchen Elementen in drei oder vier verschiedenen Verhältnissen, während sich das Chlor selten in mehr als zwei

verschiedenen Verhältnissen mit einem Element verbindet. Während Chlor und Sauerstoff im allgemeinen ein ähnliches Verhalten zeigen, ist doch ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen ihnen, auf den bereits indirekt hingewiesen worden ist. Es gibt einige Elemente, zu denen Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat als Chlor, und gibt andere Elemente, zu denen Chlor eine grössere Verwandtschaft hat als Sauerstoff. Die ersteren sind die Nichtmetalle oder die säurebildenden Elemente, die letzteren sind die Metalle oder die basenbildenden Elemente. Der Unterschied zeigt sich am deutlichsten in der Thatsache, dass die Chlorverbindungen der säurebildenden Elemente durch Wasser in Sauerstoffverbindungen oder Hydroxyde verwandelt werden, während die Oxyde oder Hydroxyde der basenbildenden Elemente durch Chlorwasserstoff in Chloride verwandelt werden. Dieser Unterschied ist allerdings kein scharfer, da das Verhalten eines Elementes in hohem Grade von verschiedenen Bedingungen, namentlich der Temperatur abhängt. Allein das über das Verhalten der Metalle und Nichtmetalle gegen Chlor und Sauerstoff Gesagte steht, wie wir sehen werden, mit der Verschiedenheit des chemischen Charakters dieser beiden Gruppen von Elementen in Einklang.

Da Chlor und Sauerstoff ähnliche Elemente sind, so ist nicht zu erwarten, dass sie sich leicht mit einander verbinden. Sie verbinden sich zwar indirekt in verschiedenen Verhältnissen mit einander, allein keine dieser Verbindungen ist beständig. Diese Verbindungen unterscheiden sich sehr wesentlich von Chlorwasserstoff, sowohl was ihre Bildung, als was ihre Beständigkeit betrifft. Auch durch das Verhältnis, in welchem sie sich mit Wasserstoff verbinden, unterscheiden sich Chlor und Sauerstoff wesentlich. Ein Volum Chlor verbindet sich mit einem Volum Wasserstoff zu zwei Volumen Chlorwasserstoffgas, ein Volum Sauerstoff dagegen verbindet sich mit zwei Volumen Wasserstoff und

die drei Volume der Gase verdichten sich zu zwei Volumen Wasserdampf. In der Sprache der Atomtheorie sagen wir, dass sich ein Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff, ein Atom Sauerstoff dagegen mit zwei Atomen Wasserstoff verbindet. Worin der Unterschied zwischen einem zweiwertigen und einem einwertigen Element besteht, ist nicht bekannt, dass aber dieser Unterschied keineswegs ein nebensächlicher ist, beweist die Verschiedenheit des Verhaltens von Chlor und Sauerstoff zu Wasserstoff.

ZEHNTES KAPITEL.

Säuren. Basen. Neutralisation. Salze.

Allgemeines. — Es ist unmöglich, chemische Erscheinungen ohne den beständigen Gebrauch der sogenannten Säuren zu studieren, und im Vorhergehenden haben wir bereits eine Anzahl von Substanzen, die zu dieser Klasse gehören, kennen gelernt. Wir müssen jetzt untersuchen, welches die gemeinsamen Eigenschaften dieser Verbindungen sind, die die Veranlassung gegeben haben, sie mit einem gemeinsamen Namen zu bezeichnen. Was haben die Schwefelsäure, eine schwere ölige Flüssigkeit, die Chlorwasserstoffsäure, ein farbloses Gas, und die unbeständigen Verbindungen Chlorsäure und unterchlorige Säure gemeinsames in ihren Eigenschaften? Um dies zu erkennen, müssen wir unsere Aufmerksamkeit zugleich einer anderen Klasse von Verbindungen zuwenden, die bereits im Vorhergehenden erwähnt worden ist. Es sind dies Substanzen, wie Aetzkali und Aetznatron oder Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd, die sogenannten *Alkalien*. Sie gehören zu einer grösseren Gruppe von Verbindungen, den sogenannten *Basen*, und in ihnen tritt der gemeinsame Charakter dieser Verbindungen am deutlichsten hervor. Diese beiden Klassen von Verbindungen, die *Säuren* und die *Basen*, haben die Eigentümlichkeit, dass eine Verbindung der einen Klasse die charakteristischen Eigenschaften einer Verbindung der anderen Klasse vernichtet. Wenn eine Säure unter geeigneten Bedingungen mit einer Base in Berührung gebracht wird, so verschwinden sowohl die charakteristischen Eigenschaften der Säure, als auch diejenigen

der Base. Man pflegt zu sagen, dass sich beide Verbindungen gegenseitig *neutralisieren*. Es entstehen bei dieser Einwirkung neue Produkte, die man neutral nennt, weil sie weder die Eigenschaften der Säure, noch diejenigen der Base besitzen. Diese Neutralisation ist ein sehr wichtiger Vorgang, der uns bei chemischen Operationen fortwährend begegnet.

Der Vorgang der Neutralisation. — Sobald wir die Thatsache erkannt haben, dass sich Säuren und Basen gegenseitig neutralisieren, müssen wir den Neutralisationsvorgang möglichst sorgfältig studieren, um zu ermitteln, welche chemische Verwandlungen während desselben stattfinden. Wir müssen zu diesem Zwecke eine Anzahl von Säuren und eine Anzahl von Basen auswählen, und untersuchen, welche Wirkung sie auf einander ausüben. Als Beispiele mögen Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Calciumhydroxyd dienen. Wir wissen aus zahlreichen Analysen, die mit diesen Substanzen vorgenommen worden sind, dass sie die folgende Zusammensetzung haben:

Chlorwasserstoffsäure	HCl
Salpetersäure	HNO_3
Schwefelsäure	H_2SO_4
Kaliumhydroxyd	KOH
Natriumhydroxyd	$NaOH$
Calciumhydroxyd	$Ca(OH)_2$.

Es fragt sich zunächst, ob bestimmte Mengen der Substanzen erforderlich sind, um die Neutralisation zu bewirken. Um diese Frage zu entscheiden, muss man Lösungen der Säuren und der Basen darstellen und in verschiedenen Verhältnissen auf einander einwirken lassen. Allein auf welche Weise sollen wir ermitteln, ob eine Lösung sauer, basisch oder neutral ist? Man hat gefunden, dass alle Säuren die

Eigenschaft haben, die Farbe gewisser Substanzen zu verändern. Der sogenannte Lackmusfarbstoff z. B. ist blau. Wenn eine Lösung, die mit Lackmus blau gefärbt ist, mit eins bis zwei Tropfen Säure versetzt wird, so verwandelt sich die Farbe in rot. Wird jetzt diese Lösung mit einigen Tropfen einer Lösung einer starken Base versetzt, so wird die blaue Farbe wieder hergestellt. Es gibt viele andere Substanzen, die auf Zusatz von Säuren oder Basen ihre Farbe auffallend verändern. Diese Thatsache bietet ein Mittel, um zu entscheiden ob eine Lösung sauer oder basisch ist. Versetzt man nun eine genau abgemessene Menge einer Säurelösung mit einigen Tropfen blauer Lackmuslösung, so wird sie rot gefärbt. Setzt man dann langsam die Lösung einer Basis zu, so bleibt die Farbe unverändert, so lange die Lösung sauer ist, in dem Augenblick aber, wo sie basisch wird, verwandelt sich die Farbe in blau. Man kann daher durch Beobachtung der Veränderurg der Farbe genau bestimmen, wieviel von einer bestimmten basischen Lösung erforderlich ist, um eine gewisse Menge einer sauren Lösung zu neutralisieren. Hätte man in einem bestimmten Falle beobachtet, dass zur Neutralisation von 20 cc der sauren Lösung 30 cc der basischen Lösung erforderlich sind, so würde man in jedem Versuche finden, dass stets dieselben Mengen zur Neutralisation erforderlich sind oder dass die Veränderung der Farbe eintritt, sobald die beiden Lösungen in dem angegebenen Verhältnis mit einander gemischt sind. Wird die Menge der einen Lösung in einem beliebigen Verhältnis geändert, so muss auch die Menge der anderen Lösung in demselben Verhältnis geändert werden. Es sind zahlreiche Versuche dieser Art mit vielen verschiedenen Säuren ausgeführt worden und es hat sich gezeigt, dass das Gesagte in allen Fällen richtig ist. Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, dass *der Neutralisationsvorgang ein solcher ist, der zwischen bestimmten Mengen von Säure und*

Base stattfindet, dass zur Neutralisation einer bestimmten Menge einer Säure eine bestimmte Menge einer Base erforderlich ist, und umgekehrt.

Sodann fragt es sich, was entsteht, wenn die Säure durch die Base neutralisiert wird. Um dies zu ermitteln, müssen grössere Mengen von Säuren und Basen neutralisiert und die entstehenden Substanzen untersucht werden. Wenn Salzsäure mit Natriumhydroxyd neutralisiert wird, so entsteht eine feste Substanz, Natriumchlorid. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

Salzsäure und Calciumhydroxyd wirken in folgender Weise auf einander ein:

$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O.$$

Salpetersäure wirkt auf die oben genannten drei Basen in folgender Weise ein:

$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O;$$
$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O;$$
$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf dieselben drei Basen wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O;$$
$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O;$$
$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O.$$

Die in diesen Fällen stattfindenden Reaktionen sind typisch für alle Reaktionen zwischen Säuren und Basen. Eins der entstehenden Produkte ist immer Wasser, das andere eine Verbindung, die weder saure noch basische Eigenschaften besitzt und die sich von der Säure dadurch unterscheidet, dass sie an Stelle des Wasserstoffs ein anderes Element enthält. Dieses andere Element ist dasjenige, welches in der Base mit Wasserstoff und Sauerstoff zu einem Hydroxyd verbunden ist. Das einfachste Beispiel des Neutralisations-

vorganges ist die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd:

$$HCl + KOH = KCl + H_2O.$$

Es wirken hier, wie bereits früher gesagt wurde (s. S. 137) zwei Kräfte, die die Umwandlung hervorbringen: (1) das Bestreben des Wasserstoffs sich mit Hydroxyl (OH) zu Wasser zu verbinden, und (2) das Bestreben des Chlors sich mit dem Kalium zu vereinigen. Dasselbe kann von jeder Reaktion zwischen einer Säure und einer Base gesagt werden.

Allgemeine Sätze. — Aus den angeführten Thatsachen ergeben sich die folgenden Schlüsse:

(1) Eine Säure enthält Wasserstoff.

(2) Eine Base enthält ein Metall.

(3) Wenn eine Säure auf eine Base einwirkt, so vertauschen der Wasserstoff und das Metall die Plätze.

(4) Die durch Ersetzung des Metalls der Base entstehende Substanz ist Wasser.

(5) Die durch Ersetzung des Wasserstoffs der Säure entstehende Substanz ist weder eine Säure, noch eine Base, sondern im allgemeinen neutral.

Von dem letzteren Satz gibt es einige Ausnahmen. Von einigen kennt man die Ursache, von anderen dagegen nicht. In einigen Fällen besitzt nämlich die Substanz, welche durch Ersetzung des Wasserstoffs der Säure durch ein Metall entsteht, eine alkalische, in anderen Fällen dagegen eine saure Reaktion.

Definitionen. — Wir wissen bereits, dass Salzsäure und Schwefelsäure auf gewisse Metalle, z. B. Eisen und Zink einwirken, und dass diese Einwirkung darin besteht, dass Wasserstoff abgegeben und an Stelle desselben ein Metall aufgenommen wird. Die Produkte dieser Reaktion sind dieselben, welche durch die Einwirkung von Säuren auf Basen entstehen.

Eine *Säure* ist eine Verbindung, die Wasserstoff enthält, den sie leicht gegen ein Metall austauscht, wenn sie auf das Metall selbst oder auf die mit dem Namen Base bezeichnete Verbindung des Metalls einwirkt.

Eine *Base* ist die Verbindung eines Metalls mit Wasserstoff und Sauerstoff. Sie vertauscht, wenn sie mit einer Säure behandelt wird, leicht das Metall gegen Wasserstoff.

Die Produkte der Einwirkung einer Säure auf eine Base sind erstens *Wasser* und zweitens eine neutrale Verbindung, ein sogenanntes *Salz*.

In den angeführten Beispielen sind die entstehenden Salze KNO_3, Kaliumnitrat; $NaNO_3$, Natriumnitrat; $Ca(NO_3)_2$, Calciumnitrat; K_2SO_4, Kaliumsulfat; Na_2SO_4, Natriumsulfat; $CaSO_4$, Calciumsulfat. In welcher Beziehung diese Salze zu den entsprechenden Säuren stehen, ergibt sich ohne weiteres aus den Formeln.

Vergleichung der Reaktion zwischen Säuren und Hydroxyden mit derjenigen zwischen Säuren und Chloriden. — Die Reaktion zwischen Säuren und Hydroxyden, oder wie man zu sagen pflegt, zwischen Säuren und Basen, hat grosse Aehnlichkeit mit der Reaktion, die zwischen manchen Säuren und Chloriden stattfindet. Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Natriumchlorid wird z. B. durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Hier wird ebenso wie bei der Einwirkung der Säure auf ein Hydroxyd die Säure neutralisiert und Natriumsulfat, Na_2SO_4, gebildet. Das andere Produkt der Reaktion ist aber nicht Wasser, sondern Chlorwasserstoff. Die Aehnlichkeit beider Reaktionen tritt noch deutlicher hervor, wenn man die betreffenden Gleichungen in folgender Weise schreibt:

$$\begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} SO_4 = \left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} SO_4 + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix};$$

$$\begin{matrix} NaCl \\ NaCl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} SO_4 = \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\Big\} SO_4 + \begin{matrix} HCl \\ HCl. \end{matrix}$$

Die beiden Reaktionen sind von demselben allgemeinen Charakter. Die mit dem Chlorid findet nicht so leicht wie die andere statt und ist daher nicht so allgemein wie diese. Es gibt viele Säuren, die nicht wie die Schwefelsäure die Chloride zersetzen, während im allgemeinen jede beliebige Säure durch jedes beliebige Metallhydroxyd neutralisiert wird. In manchen Fällen ist diese Reaktion eine energische, die von starker Wärmeentwickelung begleitet ist, in anderen Fällen dagegen ist sie durchaus nicht energisch. Sowohl die Säuren als auch die Basen unterscheiden sich unter einander sehr wesentlich durch eine Eigenschaft, die man in etwas unbestimmter Weise die Stärke nennt. Für den Augenblick genügt die Bemerkung, dass dieser Unterschied ein ähnlicher ist wie der Unterschied zwischen verschiedenen Elementen. Wasserstoff und Chlor z. B. unterscheiden sich bedeutend in ihrem Vermögen, auf andere Substanzen einzuwirken, und man bezeichnet das Chlor als das energerische oder wirksamere Element.

Andere ähnliche Reaktionen. — Es gibt verschiedene andere Reaktionen, die Aehnlichkeit mit denjenigen haben, die zwischen Säuren und Chloriden sowie zwischen Säuren und Hydroxyden stattfinden. Die sogenannten Sulfide und Hydrosulfide sind Verbindungen des Schwefels, die in mancher Hinsicht den Oxyden und Hydroxyden vergleichbar sind. Zwischen Säuren und diesen Schwefelverbindungen finden genau dieselben Reaktionen wie zwischen Säuren und Oxyden und Hydroxyden statt, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht, durch welche diese Reaktionen ausgedrückt werden:

$$K_2S + 2HCl = 2KCl + H_2S;$$
$$K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O;$$
$$CaS + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2S;$$

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O;$$
$$KSH + HCl = KCl + H_2S;$$
$$KOH + HCl = KCl + H_2O;$$
$$Ca(SH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2S;$$
$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O.$$

Statt Wasser bildet sich in diesen Reaktionen die entsprechende Verbindung des Schwefels, H_2S. Es ist zu bemerken, dass die Hydrosulfide oder Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung MSH, die Säuren in demselben Sinne neutralisieren wie die Hydroxyde. Wenn keine Hydroxyde bekannt wären, so würde sich unsere Vorstellung einer Säure vielleicht auf die Beziehung von Verbindungen zu den Hydrosulfiden stützen und wir würden eine Verbindung als Säure bezeichnen, wenn sie in dieser Beziehung zu den Hydrosulfiden stände. Wir werden später sehen, dass es noch andere Reaktionen von demselben allgemeinen Charakter gibt.

Unterscheidung von Säuren und Basen. — Die Unterscheidung von Säuren und Basen bietet zwar in den meisten Fällen keine Schwierigkeiten, aber es gibt einige Verbindungen, die sich in manchen Fällen wie eine Säure, in anderen Fällen dagegen wie eine Base verhalten. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zeigen stets das Verhalten von Säuren, Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd stets das Verhalten von Basen, aber einige Substanzen, die gewöhnlich basisch sind, wirken unter manchen Umständen als Säuren, und andere, die als Säuren wirken, wirken gelegentlich als Basen. Wie sollen wir also entscheiden, ob eine Substanz eine Säure oder eine Base ist? Wir können eine ausgesprochene Säure, z. B. Salzsäure wählen und jedes Hydroxyd als Base bezeichnen, welches das Vermögen hat, die Säure zu neutralisieren und mit ihr ein Salz zu bilden. Ebenso können wir eine ausgesprochene Base, z. B. Kalium-

hydroxyd wählen und jedes Hydroxyd als Säure bezeichnen, welches das Vermögen hat, dieses Hydroxyd zu neutralisieren. Wenn wir in dieser Weise die Hydroxyde in Basen und Säuren eingeteilt hätten, so würden wir finden, dass einige Substanzen in beiden Listen vorkommen, mit anderen Worten, dass einige Substanzen gegen Salzsäure basisch, gegen Kaliumhydroxyd aber sauer sind. Zu diesen Substanzen gehört z. B. das Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$. Dasselbe neutralisiert die Salzsäuse und bildet mit derselben Aluminiumchlorid:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O.$$

Es neutralisiert aber auch, wie es die folgende Gleichung ausdrückt, Kaliumhydroxyd:

$$Al(OH)_3 + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H_2O.$$

In diesem Falle kann man, ebenso wie in den meisten übrigen Fällen sagen, dass das fragliche Hydroxyd gegen fast alle Substanzen basisch ist, gegen welche Kaliumhydroxyd basisch ist, während es nur gegen drei oder vier der stärksten Basen sauer ist. Da es nun wenige Ausnahmsfälle gibt, so ist die Unterscheidung von Säuren und Basen im allgemeinen eine leichte.

Metalle oder basenbildende Elemente. — Auf die Frage, was ein Metall ist, eine befriedigende Antwort zu geben, ist keineswegs leicht. Wir können Beispiele von Metallen nennen z. B. Eisen, Zink, Silber, Calcium, Magnesium u. s. w. Es bietet aber Schwierigkeiten, die Merkmale dieser Substanzeu anzugeben, durch welche sie sich von anderen Substanzen, die man nicht als Metalle bezeichnet, unterscheiden. Man kann sagen, dass für den Chemiker im allgemeinen jedes Element ein Metall ist, welches mit Wasserstoff und Sauerstoff eine Base oder ein Produkt bildet, welches Säuren zu neutralisieren vermag. Im allgemeinen wird jedes Element ein Metall genannt, welches in eine Säure

an Stelle des Wasserstoffs eintreten kann. In diesem Sinne wird das Wort Metall in diesem Buche gebraucht werden. Ein besserer aber längerer Name für die Metalle ist *basenbildende Elemente.*

Konstitution von Säuren und Basen. — Die Basen sind, wie bereits gesagt wurde, Hydroxyde und diese Hydroxyde betrachtet man als Verbindungen, die aus Wasser entstehen, wenn der Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird. Beispiele von Hydroxyden einwertiger, zweiwertiger und dreiwertiger Metalle wurden in einem früheren Kapitel (s. S. 105) gegeben. Auch die Säuren, welche Sauerstoff enthalten, betrachtet man, wie bei Besprechung der Konstitution der Säuren des Chlors gesagt wurde, als Hydroxyde oder Verbindungen, die sich vom Wasser ableiten. Diese Anschauung wird durch die folgenden Formeln der bekannteren Säuren erläutert:

Salpetersäure	$(HO)NO_2$
Schwefelsäure	$(HO)_2SO_2$
Phosphorsäure	$(HO)_3PO$
Kohlensäure	$(HO)_2CO$
Metaphosphorsäure	$(HO)PO_2$
Salpetrige Säure	$(HO)NO$
Arsenige Säure	$(HO)_3As$
Unterchlorige Säure	$(HO)Cl$
Ueberchlorsäure	$(HO)ClO_3$

Diese Liste enthält drei Klassen von Säuren, nämlich Säuren mit einem Atom Wasserstoff, Säuren mit zwei und Säuren mit drei Atomen Wasserstoff im Molekül. Wenn wir diese Verbindungen als Hydroxyde betrachten, so leitet sich die erste Klasse von einem Molekül, die zweite von zwei Molekülen und die dritte von drei Molekülen Wasser dadurch ab, dass die Hälfte des Wasserstoffs durch etwas anderes ersetzt wird. Dasjenige, was den Wasserstoff ersetzt, ist in

den meisten Fällen ein Element in Verbindung mit Sauerstoff oder doch ein Element, welches Sauerstoff aufzunehmen vermag. So betrachtet man die unterchlorige Säure und die arsenige Säure als Verbindungen, die sich vom Wasser dadurch ableiten, dass Wasserstoff durch Chlor und Arsen ersetzt wird, wie es die folgenden Formeln ausdrücken H—O—Cl

$$\begin{matrix} H-O \\ H-O \\ H-O \end{matrix} \Big> As$$

und H—O>As. In beiden Fällen aber hat das mit Hydroxyl verbundene Element das Vermögen, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Die unterchlorige Säure bildet die Produkte (HO)ClO, $(HO)ClO_2$ und $(HO)ClO_3$ während sich die arsenige Säure durch Aufnahme von Sauerstoff in Arsensäure, $(HO)_3AsO$ verwandelt.

Wir können das Wasser als das Verbindungsglied zwischen den Sauerstoffsäuren und den Basen betrachten. Wenn A irgend ein säurebildendes Element und B irgend ein basenbildendes Element bedeutet, so ist die allgemeine Formel einer Base B(OH) und die allgemeine Formel eine Sauerstoffsäure A(OH) oder OxA(OH). in welcher Ox eins bis drei oder vier Sauerstoffatome bedeutet. Es finden dann folgende Beziehungen statt:

	Basen.	Wasser.	Säuren.
I	$B'(OH)$	HOH	$(OxA)'(OH)$
II	$B''(OH)_2$	HOH HOH	$(OxA)''(OH)_2$
III	$B'''(OH)_3$	HOH HOH HOH	$(OxA)'''(OH)_3$.

In diesen allgemeinen Formeln bedeutet B″ ein zweiwertiges Metall und B‴ ein dreiwertiges Metall, (OA)″ eine Atomgruppe, die zwei Hydroxylgruppen binden kann und daher zweiwertig ist, wie z. B. (O_2S), (OA)‴ eine dreiwertige Gruppe wie (OAs).

Konstitution der Salze. — Die Ansicht über die Konstitution der Salze stützt sich direkt auf die Ansichten über die Konstitution der Säuren und Basen. Man nimmt an, dass bei der Einwirkung einer Sauerstoffsäure auf eine Base der durch eine der beiden folgenden Gleichungen ausgedrückte Vorgang stattfindet:

$$O_2N{-}O{-}\overline{|H + H{-}O|}{-}K = O_2N{-}O{-}K + H{-}O{-}H;$$

$$O_2N{-}\overline{|O{-}H + H|}{-}O{-}K = O_2N{-}O{-}K + H{-}O{-}H.$$

In beiden Fällen erscheint das entstehende Salz als die Säure, deren Wasserstoff durch das Metall ersetzt ist. Ob sich das Hydroxyl der Base mit dem Wasserstoff der Säure oder das Hydroxyl der Säure mit dem Wasserstoff der Base vereinigt, lässt sich nicht bestimmen, ist auch für die Konstitution des Salzes offenbar einerlei. Aus Gründen, die zum Teil oben angeführt sind, betrachtet man die Basen als Hydroxyde. Aus ähnlichen Gründen werden auch die Säuren als Hydroxyde betrachtet. Bei der Einwirkung einer Säure auf eine Base entsteht nun Wasser und ein Produkt, welches sich von der Säure dadurch unterscheidet, dass es an Stelle des Wasserstoffs das Metall enthält. Die einfachste Erklärung für diese Reaktion ist die oben gegebene. Ein Zweifel über die Natur des Vorgangs ist ausgeschlossen, wenn Salzsäure auf eine einfache Base wie Kaliumhydroxyd einwirkt:

$$Cl{-}H + H{-}O{-}K = ClK + H{-}O{-}H.$$

Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Reaktion zwischen Säuren und Basen in allen Fällen von diesem Charakter ist.

Basicität der Säuren. — Man hat gefunden, dass manche Säuren mit Basen wie Kaliumhydroxyd nur ein Salz bilden, während andere zwei oder mehr als zwei Salze mit einer solchen Base bilden. Chlorwasserstoffsäure, HCl, und Salpetersäure, HNO_3, bilden z. B. mit Kaliumhydroxyd nur

ein Salz. Die Bildung dieser Salze wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O;$$
$$KOH = HNO_3 = KNO_3 + H_2O.$$

Wenn die Säure nur mit der Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge der Base zusammengebracht wird, so bleibt die Hälfte der Säure unverwandelt und der Ueberschuss entweicht, wenn die Lösung eingedampft wird. Wenn nur die Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge der Säure mit der Base zusammengebracht wird, so bleibt die Hälfte der Base unverändert. Andere Säuren dagegen, z. B. Schwefelsäure, bilden mit Kaliumhydroxyd zwei verschiedene Salze, von denen das eine doppelt soviel Metall enthält, als das andere. Die Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$KOH + H_2SO_4 = KHSO_4 + H_2O;$$
$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O.$$

Wenn zu einer gegebenen Menge Schwefelsäure nur die Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge Kaliumhydroxyd hinzugefügt wird, so findet die erste Reaktion statt. Bei der zweiten Reaktion tritt vollständige Neutralisation ein. Eine Säure von dieser Art kann ferner Salze mit zwei Basen bilden, indem jedes der beiden Atome der Säure durch ein anderes Metall ersetzt wird.

Die Verschiedenheit in den Eigenschaften der beiden Arten von Säuren wird durch die Annahme einer Verschiedenheit der Konstitution erklärt. Das Molekül der Chlorwasserstoffsäure und das Molekül der Salpetersäure enthält nach den gegenwärtigen Ansichten nur ein Wasserstoffatom. Wenn daher der Neutralisationsvorgang in jedem Molekül stattfindet, so ist er vollständig und das entstehende Salz wird ein *normales* oder *neutrales Salz* genannt. Das Molekül der Schwefelsäure dagegen enthält zwei Wasserstoffatome. Wenn beide durch ein Metall ersetzt werden, so

entsteht ein neutrales Salz. Wenn aber nur ein Atom durch ein Metall ersetzt ist, so entsteht ein Salz von der allgemeinen Formel $MHSO_4$, also eine Verbindung die halb Salz und halb Säure ist, ein sogenanntes *saures Salz.*

Säuren wie die Chlorwasserstoffsäure und die Salpetersäure können keine sauren Salze bilden. Man nennt sie *einbasische Säuren.* Säuren, die wie die Schwefelsäure mit einer Base zwei Salze, ein normales und ein saures, bilden können, heissen *zweibasische Säuren.*

Einbasische Säuren sind Säuren, deren Molekül nur ein ersetzbares Wasserstoffatom enthält, zweibasische Säuren solche, deren Molekül zwei ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

Ebenso gibt es *dreibasische Säuren*, z. B. Phosphorsäure, H_3PO_4, Arsensäure, H_3AsO_4, *vierbasische Säuren*, z. B. Pyrophosphor-Säure, $H_4P_2O_7$, *fünfbasische Säuren*, z. B. Ueberjodsäure H_5JO_6, u. s. w. Je höher die Basicität einer Säure ist, desto grösser ist die Anzahl der verschiedenen Salze, welche sie bilden kann.

Acidität der Basen. — Ebenso wie wir einbasische zweibasische, dreibasische u. s. w. Säuren unterscheiden, unterscheiden wir Basen von verschiedener Acidität. So gibt es *einsäurige Basen* wie Kaliumhydroxyd, KOH, und Natriumhydroxyd, NaOH, *zweisäurige Basen* wie Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, und Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, *dreisäurige Basen* wie Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$ und Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$, u. s. w.

Wenn eine einbasische Säure auf eine einsäurige Base einwirkt, so entsteht aus je einem Molekül beider Verbindungen ein Salz und es ist im allgemeinen keine andere Reaktion zwischen denselben möglich. Bei der Einwirkung einer einbasischen Säure auf eine zweisäurige Base sind zwei Reaktionen möglich, ebenso bei der Einwirkung einer einsäurigen Base auf eine zweibasische Säure.

Wenn z. B. Chlorwasserstoffsäure auf Zinkhydroxyd einwirkt, so sind die beiden folgenden Reaktionen möglich:

$$Zn(OH)_2 + HCl = Zn\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O;$$

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O.$$

Die Verbindung ZnCl(OH) ist halb Salz und halb Basis und wird daher ein *basisches Salz* genannt. In ähnlicher Weise kann eine dreisäurige Base mit einer einbasischen Säure drei Salze bilden. Bei der Einwirkung von Wismuthydroxyd auf Salpetersäure sind z. B. die folgenden Reaktionen möglich.

$$Bi\begin{cases}OH \\ OH \\ OH\end{cases} + HNO_3 = Bi\begin{cases}NO_3 \\ OH \\ OH\end{cases} + H_2O;$$

$$Bi\begin{cases}OH \\ OH \\ OH\end{cases} + 2HNO_3 = Bi\begin{cases}NO_3 \\ NO_3 \\ OH\end{cases} + 2H_2O;$$

$$Bi\begin{cases}OH \\ OH \\ OH\end{cases} + 3HNO_3 = Bi\begin{cases}NO_3 \\ NO_3 \\ NO_3\end{cases} + 3H_2O.$$

Die Salze $Bi\begin{cases}NO_3 \\ (OH)_2\end{cases}$ und $Bi\begin{cases}(NO_3)_2 \\ OH\end{cases}$ sind basische Nitrate, $Bi(NO_3)_3$ ist das neutrale oder normale Wismutnitrat.

Salze. — Aus dem Gesagten ergibt sich, dass es drei Klassen von Salzen gibt: (1) *Normale Salze*, die aus den Säuren dadurch entstehen, dass alle ersetzbaren Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzt wurden; (2) *Saure Salze*, die durch Ersetzung eines Teils der Wasserstoffatome durch Metallatome entstehen; und (3) *Basische Salze*, welche aus den Basen dadurch entstehen, dass ein Teil des basischen Wasserstoffs durch Säuren neutralisiert wird. Die normalen Salze sind im allgemeinen neutral, oder wenn man unter einer neutralen Substanz eine solche versteht, die weder mit Säuren

noch mit Basen Salze bildet, so sind die Bezeichnungen normales Salz und neutrales Salz gleichbedeutend. Merkwürdigerweise haben aber einige normale Salze eine sogenannte saure Reaktion, andere eine alkalische oder basische Reaktion. So hat das normale Salz einer schwachen Säure mit einer starken Base, wie Natriumkarbonat, Na_2CO_3, eine alkalische Reaktion. Ebenso kann das normale Salz einer starken Säure mit einer schwachen Base eine saure Reaktion haben, was z. B. bei Kupfersulfat, $CuSO_4$, der Fall ist. Unter einem neutralen Salz versteht man gewöhnlich ein solches, welches weder eine saure noch eine alkalische Reaktion besitzt.

Was die Benennung der sauren Salze betrifft, so hat man bei einer zweibasischen Säure nur das saure und das normale Salz zu unterscheiden. Die Ausdrücke *saures Kaliumsulfat* und *normales Kaliumsulfat* bezeichnen unzweideutig die Salze, deren Formeln $KHSO_4$ und K_2SO_4 sind. Man kann dieselben auch als *Monokaliumsulfat* und *Dikaliumsulfat* oder als *primäres* und *sekundäres* Kaliumsulfat bezeichnen. Die letzteren Bezeichnungen sind sehr zweckmässig und rufen die Formel des betreffenden Salzes leicht ins Gedächtnis. Ebenso wie die zweibasischen Säuren primäre und sekundäre Salze bilden, bilden die dreibasischen Säuren primäre, sekundäre und tertiäre Salze. Die Phosphorsäure z. B. bildet drei Klassen von Salzen: *primäre Phosphate* von der allgemeinen Formel MH_2PO_4, *sekundäre Phosphate* von der allgemeinen Formel M_2HPO_4 und *tertiäre Phosphate* von der allgemeinen Formel M_3PO_4. Die Phosphate der beiden ersten Klassen werden im allgemeinen als *saure Phosphate* bezeichnet. Das tertiäre Phosphat ist mit dem normalen Phosphat identisch. Die Benennung der basischen Salze bietet in den einfachsten Fällen keine Schwierigkeiten. Von den drei erwähnten Wismutnitraten z. B. wird das von der Formel $Bi\left\{\begin{matrix} NO_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right.$ als *Mononitrat*, das von

der Formel $\mathrm{Bi}\left\{\begin{matrix}(\mathrm{NO_3})_2\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$ als *Dinitrat* und das von der Formel $\mathrm{Bi(NO_3)_3}$ als *Trinitrat* oder *normales Nitrat* bezeichnet.

Es gibt viele Fälle, in denen die Zusammensetzung der Salze eine viel verwickeltere ist als in den angeführten Beispielen. Es gibt z. B. basische Salze, die von zweibasischen Säuren und zweisäurigen Basen, von zweibasischen Säuren und dreisäurigen Basen gebildet werden, u. s. w. Es gibt z. B. ein basisches Kupferkarbonat, welches durch teilweise Neutralisation von zwei Molekülen Kupferhydroxyd, $\mathrm{Cu(OH)_2}$ durch ein Molekül Kohlensäure, $\mathrm{CO(OH)_2}$, gebildet wird. Die Beziehungen ergeben sich aus der folgenden Gleichung, in welcher die Strukturformeln für Kupferhydroxyd und Kohlensäure benutzt sind:

$$\begin{matrix}\mathrm{Cu}\langle^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{OH}}\\ \mathrm{Cu}\langle^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{OH}}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\rangle\mathrm{CO} = \begin{matrix}\mathrm{Cu}\langle^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{O}}\\ \mathrm{Cu}\langle^{\mathrm{O}}_{\mathrm{OH}}\end{matrix}\rangle\mathrm{CO} + 2\mathrm{H_2O}.$$

Das Salz ist basisch.

Die Säuren und der Sauerstoff. — Fast alle sogenannten Säuren enthalten Sauerstoff, wie z. B. die Salpetersäure, $\mathrm{HNO_3}$, die Schwefelsäure, $\mathrm{H_2SO_4}$, die Phosphorsäure, $\mathrm{H_3PO_4}$, die Kieselsäure, $\mathrm{H_2SiO_3}$, die Kohlensäure $\mathrm{H_2CO_3}$, die Borsäure $\mathrm{H_3BO_3}$ u. s. w. Dass die Säuren Sauerstoff enthalten, wurde von Lavoisier erkannt. Er zeigte, dass die Anwesenheit des Sauerstoffs in den Säuren eine allgemeine sei, und fand, dass verschiedene Elemente und Verbindungen sich durch Vereinigung mit Sauerstoff in Säuren verwandeln. Er zog daher den Schluss, dass dies Element ein wesentlicher Bestandteil aller Säuren sei und nannte es Oxygène, d. h. Säurebilder (vom griechischen ὀξύς, sauer, und γεννάω, ich erzeuge, abgeleitet). Er betrachtete das Chlor als die Sauerstoffverbindung eines unbekannten Ele-

mentes, welches er *murium* nannte. Weil nämlich die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff eine Säure ist, musste das Chlor als eine Sauerstoffverbindung angesehen werden. Der Name *murium* war von dem damals gebräuchlichen Namen *acide muriatique* für Salzsäure abgeleitet. Man kennt jetzt einige Säuren, die keinen Sauerstoff enthalten. Die bekannteste derselben ist die Chlorwasserstoffsäure. Aehnliche Verbindungen sind der Bromwasserstoff, HBr. und der Jodwasserstoff HJ. Die Anzahl dieser Säuren ist jedoch eine sehr geringe, und der Sauerstoff ist allerdings ein wesentlicher Bestandteil der meisten Verbindungen, die wir Säuren nennen. Es können sogar einige basische Verbindungen durch Einführung von Sauerstoff in Säuren verwandelt werden.

Andererseits gibt es zahlreiche Verbindungen, die keinen Sauerstoff enthalten und doch in ihrem chemischen Verhalten mit den Säuren übereinstimmen. Es gibt z. B. Schwefelverbindungen und gibt Chlorverbindungen die ganz in derselben Weise salzartige Verbindungen bilden wie die Sauerstoffsäuren mit den Sauerstoffbasen. Diese Verbindungen sind den gewöhnlichen Salzen vergleichbar, nur enthalten sie statt Sauerstoff Schwefel oder Chlor oder ein anderes Element. So gibt es z. B. eine der Arsensäure, H_3AsO_3, entsprechend zusammengesetzte Schwefelverbindung, die sogenannte Sulfarsensäure, H_3AsS_4. Wenn Arsensäure mit Kaliumhydroxyd, KOH, behandelt wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$H_3AsO_4 + 3KOH = K_3AsO_4 + 3H_2O.$$

Wenn Sulfarsensäure mit Kaliumhydrosulfid behandelt wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$H_3AsS_4 + 3KSH = K_3AsS_4 + 3H_2S.$$

Die Schwefelverbindungen sind nicht so zahlreich wie die Sauerstoffsäuren, weil viele von ihnen durch Wasser zersetzt und in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen verwandelt werden und weil die meisten derartigen Reaktionen mit wässerigen Lösungen ausgeführt werden müssen.

Ebenso wie durch die Einwirkung von Sulfosäuren auf Sulfobasen sogenannte Sulfosalze entstehen, entstehen auch durch Einwirkung gewissser Verbindungen, die man als Chlorsäuren bezeichnen könnte, auf Chlorbasen Chlorsalze. Es gibt z. B. eine Verbindung von der Formel H_2PtCl_6, die sogenannte Chlorplatinsäure, die mit Chloriden salzartige Verbindungen bildet:

$$H_2PtCl_6 + 2KCl = K_2PtCl_6 + 2HCl.$$

Das durch diese Reaktion entstehende Produkt ist das sogenannte Kaliumchlorplatinat. Die Reaktion ist der folgenden Reaktion zwischen Sauerstoffverbindungen analog:

$$H_2PtO_3 + 2KOH = K_2PtO_3 + 2H_2O.$$

In den Chlorverbindungen nehmen zwei Atome des einwertigen Chlors die Stelle eines Atoms des zweiwertigen Sauerstoffs ein. Es sind viele derartige Verbindungen bekannt. Das Experimentieren mit denselben ist aber mit derselben Schwierigkeit verbunden, wie das Experimentieren mit den Schwefelverbindungen. Viele Chloride, welche Chorsalze bilden, werden durch Wasser zersetzt und in Sauerstoffsäuren verwandelt. Wenn wir daher mit einer Chlorsäure in wässeriger Lösung experimentieren, so ist das Endprodukt der Reaktion häufig eine Sauerstoffverbindung. Dass die Sauerstoffsäuren die vorherrschenden sind, ist zum Teil dem Umstand zuzuschreiben, dass das Wasser so allgemein als Lösungsmittel in Gebrauch ist. Das entsprechende Lösungsmittel für die Schwefelverbindungen würde flüssiger Schwefelwasserstoff, H_2S, sein. Da der Schwefelwasserstoff aber bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, ist es unmöglich, mit den Schwefelverbindungen unter denselben Bedingungen wie mit den Sauerstoffverbindungen zu arbeiten. Dasselbe gilt von den Chlorverbindungen, für welche das entsprechende Lösungsmittel flüssiger Chlorwasserstoff, HCl, nicht die Lösung desselben in Wasser, sein würde.

Nomenklatur der Säuren. — Die Namen für die

Säuren des Chlors erläutern die Grundsätze, welche man bei der Benennung der Säuren im allgemeinen befolgt. Die am besten bekannte Säure der Reihe ist die Chlorsäure. Der Name für das Hauptglied einer Gruppe von Säuren wird immer in der Weise gebildet, dass man an den Namen des Elementes, welches in der Säure mit Wasserstoff und Sauerstoff verbunden ist, den Namen Säure anhängt, z. B. Schwefelsäure, Chlorsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure. Die Bezeichnung der Säuren, welche keinen Sauerstoff enthalten, ergibt sich aus dem Namen Chlorwasserstoff oder Chorwasserstoffsäure für die Verbindung von Chlor und Wasserstoff. Manche Säuren sind nach einem ihrer Salze genannt, aus welchen sie gewonnen werden, z. B. Salpetersäure, Salzsäure. Wenn es zwei Sauerstoffsäuren von demselben Element gibt, die sich durch die Menge des Sauerstoffs, den sie enthalten, unterscheiden, so wird der Name für die Säure mit niedrigerem Sauerstoffgehalt in einer Weise gebildet, die sich ohne weiteres aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Chlorsäure . .	$HClO_3$	Chlorige Säure . .	$HClO_2$
Schwefelsäure .	H_2SO_4	Schweflige Säure .	H_2SO_3
Salpetersäure .	HNO_3	Salpetrige Säure .	HNO_2
Phosphorsäure .	H_3PO_4	Phosphorige Säure .	H_3PO_3.

Diese Bezeichnungsweise ist in vielen Fällen ausreichend. Manche Elemente, wie z. B. das Chlor, bilden jedoch mehr als zwei Sauerstoffsäuren. In einem solchen Falle bedient man sich gewisser Vorsilben, um die Namen der Säuren zu bilden. Das Chlor bildet z. B. eine Säure von der Formel $HClO$, die also noch weniger Sauerstoff enthält, als die chlorige Säure. Man nennt sie daher *unterchlorige Säure* und ihre Salze *Hypochlorite* (griechisch ὑπὸ unter). Ebenso gibt es eine unterschweflige Säure, H_2SO_2, eine untersalpetrige Säure HNO, und eine unterphosphorige Säure, H_3PO_2. Wenn man diese Formeln mit den oben zusammengestellten vergleicht, so wird man finden, dass sie sich von denselben in einer sehr einfachen Weise unterscheiden.

Das Chlor bildet ferner eine Säure, die noch mehr Sauerstoff enthält, als die Chlorsäure. Mann nennt dieselbe *Ueberchlorsäure* oder *Perchlorsäure*, ihre Salze *Perchlorate*. Die Vorsilbe per ist eine Abkürzung des griechischen ὑπέρ oder auch des lateinischen *super*, welches „über" bedeutet. Ausser der Ueberchlorsäure gibt es z. B. auch eine Ueberbromsäure und eine Uebermangansäure. In manchen Fällen kommen bei der Benennung einer Säure noch andere besondere Umstände in Betracht.

Nomenklatur der Basen. — Eine Base ist, wie bereits gesagt wurde, die Verbindung eines Metalls mit Wasserstoff und Sauerstoff, ein sogenanntes Hydroxyd. Um die Hydroxyde der verschiedenen Metalle zu unterscheiden, wird dem Namen Hydroxyd einfach der Name des betreffenden Metalls vorgesetzt. So heisst Aetznatron, NaOH, wie wir gesehen haben, Natriumhydroxyd, u. s. w. In manchen Fällen ist es nötig, zwei verschiedene Hydroxyde eines Metalls zu unterscheiden. In welcher Weise dies geschieht, ergibt sich aus folgenden Beispielen. Das Eisen bildet zwei Hydroxyde von der Zusammensetzung $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$. Das erstere wird Ferrohydroxyd, das letztere Ferrihydroxyd genannt. Zwei Kupferhydroxyde, deren Formeln Cu(OH) und $Cu(OH)_2$ sind, heissen beziehungsweise Cuprohydroxyd und Cuprihydroxyd. Diese Verbindungen werden zuweilen *Hydrate* genannt, und diese Bezeichnung ist, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, eine ganz passende. Andererseits werden gewisse Verbindungen, die, wie man annimmt, Wasser als solches enthalten, Hydrate genannt. Es würden daher leicht Verwechselungen vorkommen, wenn man denselben Namen zur Bezeichnung von zwei ganz verschiedenen Klassen von Verbindungen benutzen wollte. Beispiele von solchen Hydraten sind Salze, die Krystallwasser enthalten: Chlorhydrat, $Cl_2 + 10H_2O$, Chlorwasserstoffhydrat, $HCl + 2H_2O$,

u. s. w. Einige der Verbindungen, die gewöhnlich als Hydrate betrachtet werden, gehören allerdings wahrscheinlich zu den Hydroxyden. Da es aber auch solche gibt, die von den Hydroxyden verschieden sind, so ist es zweckmässig, für die beiden Klassen zwei verschiedene Namen zu benutzen.

Nomenklatur der Salze. — Theoretisch kann jedes Metall mit jeder Säure ein Salz bilden. Die Salze, welche sich von einer gegebenen Säure ableiten, werden mit einem gemeinschaftlichen Namen bezeichnet, und diesem Namen wird in jedem besonderen Falle der Namen des Metalls, welches in dem Salz enthalten ist, vorgesetzt. So heissen alle Salze der Salpetersäure *Nitrate*, alle Salze der Chlorsäure *Chlorate*, alle Salze der Schwefelsäure *Sulfate* *), alle Salze der Phosphorsäure *Phosphate*, u. s. w. In ähnlicher Weise heissen die Salze der salpetrigen Säure *Nitrite*, die Salze der chlorigen Säure *Chlorite*, die Salze der schwefligen Säure *Sulfite*, die Salze der phosphorigen Säure *Phosphite*, u. s. w. In welchem Fall der Namen des Salzes mit der Endung *at* und in welchem Fall mit der Endung *it* gebildet wird, ergibt sich aus den angeführten Beispielen. Um die verschiedenen Salze derselben Säure zu unterscheiden, wird der allgemeinen Bezeichnung für die Salze der Namen des betreffenden Metalls vorgesetzt. Das Kaliumsalz der Salpetersäure heisst Kaliumnitrat, das Natriumsalz Natriumnitrat, das Calciumsalz der Schwefelsäure Calciumsulfat, das Magnesiumsalz des salpetrigen Säure Magnesiumnitrit, das Calciumsalz der unterchlorigen Säure Calciumhypochlorit, u. s. w. Wenn ein Metall mit derselben Säure zwei Salze bildet, in denen das Metall mit verschiedener Valenz enthalten ist, so werden

*) Die Salze der Schwefelsäure und der Phosphorsäure müssten eigentlich S u l f u r a t e und P h o s p h o r a t e heissen. Man hat jedoch diese umständlicheren Namen auf die im Texte gegebene zusammengezogen.

die Namen für diese Salze in ähnlicher Weise gebildet wie für zwei verschiedene Chloride, Oxyde und Hydroxyde. So gibt es zwei Reihen von Eisensalzen, die den beiden Chloriden $FeCl_2$ und $FeCl_3$, dem Ferrochlorid und Ferrichlorid entsprechen. In den Salzen der einen Reihe ist das Eisen zweiwertig, in denen der andern Reihe ist es dreiwertig. Beispiele sind $Fe(NO_3)_2$ und $Fe(NO_3)_3$, $FeSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$ u. s. w. Die Salze, in denen das Eisen zweiwertig ist, werden Ferrosalze, diejenigen, in denen es dreiwertig ist, Ferrisalze genannt, z. B. Ferronitrat, Ferrosulfat, Ferrinitrat, Ferrisulfat. Ebenso gibt es zwei Reihen von Kupfersalzen, die man als Cuprosalze und Cuprisalze unterscheidet, und zwei Reihen von Quecksilbersalzen, die als Merkurosalze und Merkurisalze bezeichnet werden.

Wenn man die Salze der Chlorwasserstoffsäure den angeführten Grundsätzen gemäss benennen wollte, so müsste man sie *Hydrochlorate* nennen, und dieser Name wird auch zuweilen für komplexe Salze benutzt. Die gewöhnlichen Metallsalze sind jedoch identisch mit den Produkten, welche durch direkte Vereinigung des Chlors mit den Metallen entstehen. Zink z. B. wirkt in folgender Weise auf Chlorwasserstoffsäure ein:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2,$$

und Zink und Chlor vereinigen sich in folgender Weise mit einander:

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2.$$

In beiden Fällen entsteht dasselbe Produkt $ZnCl_2$. Diese Verbindungen des Chlors mit Metallen heissen aber *Chloride*. Daher ist die Bezeichnung *Hydrochlorat* für diese Fälle unnötig.

Der Name Hydrat, welcher im vorhergehenden erwähnt wurde, deutet gewissermassen die Existenz einer Wasserstoffsäure an. Kaliumhydrat würde das Kaliumsalz dieser Säure, d. h. des Wassers sein. Diese Bezeichnung ist in

einem Sinne vollkommen richtig. Die Verbindung ist Wasser, in welchem ein Teil des Wasserstoffs durch Metall ersetzt ist, sie ist also in dieser Hinsicht ein Salz. Obgleich nun allerdings eine gewisse Analogie zwischen der Bildung eines Hydroxyds aus Wasser und der Bildung eines Salzes aus einer Säure nicht zu verkennen ist, so ist es doch zweckmässig, das Wasser weder zu den Säuren, noch zu den Basen zu rechnen, sondern dasselbe als ein Verbindungsglied zwischen diesen beiden Klassen von Verbindungen zu betrachten. Wir werden später sehen, dass bei den ähnlichen Verbindungen Schwefelwasserstoff, H_2S, und Selenwasserstoff, H_2Se, die Eigenschaften einer Säure viel deutlicher hervortreten als bei dem Wasser. Wenn sie mit Metallhydroxyden behandelt werden, so bilden sie Salze von der allgemeinen Formel M_2S und M_2Se.

ELFTES KAPITEL.

Natürliche Einteilung der Elemente. Das periodische Gesetz.

Geschichtliches. — Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die Atomgewichte mancher Elemente, die in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit haben, in einfachen Beziehungen zu einander stehen. So sind z. B. Chlor, Brom und Jod sehr ähnliche Elemente. Die Atomgewichte derselben sind beziehungsweise 35.37, 79.76 und 126.54. Das Atomgewicht des Broms, 79.76, ist demnach annähernd das Mittel zwischen den Atomgewichten von Chlor und Jod. Es ist nämlich

$$\frac{35.37 + 126.54}{2} = 80.95.$$

Eine andere Gruppe ähnlicher Elemente bilden Schwefel, Selen und Tellur. Die Atomgewichte dieser drei Elemente sind beziehungsweise 31.78, 78.87 und 125. Es ist

$$\frac{31.98 + 125}{2} = 78.49.$$

Andere Gruppen bilden die Elemente Phosphor, 30.96, Vanadin, 51.1, und Arsen 74.9:

$$\frac{30.96 + 74.9}{2} = 52.93;$$

und die Elemente Lithium, 7.01, Natrium 23, und Kalium 39.01:

$$\frac{7.01 + 39.01}{2} = 23.01.$$

In den Jahren 1863 und 1864 lenkte J. A. R. Newlands die Aufmerksamkeit auf die folgende Thatsache.

Stellt man sämtliche Elemente nach der Reihenfolge der Atomgewichte zu sieben horizontalen Gruppen zusammen, dass das achte unter das erste, das neunte unter das zweite u. s. w. zu stehen kommt, so kommen in den vertikalen Kolumnen, die man auf diese Weise erhält, ähnliche Elemente zusammen. Die Anordnung von Newlands war sehr unvollkommen und bedurfte einer wesentlichen Umgestaltung, um die Gesetzmässigkeit deutlich hervortreten zu lassen. In den Jahren 1869 und 1870 erschienen zwei Abhandlungen, die eine von D. Mendelejeff, die andere von Lothar Meyer, in denen diese Beziehungen in meisterhafter Weise behandelt wurden, und es stellte sich heraus, dass eines der wichtigsten Gesetze der Chemie entdeckt worden war. Alle weiteren seit dieser Zeit angeführten Untersuchungen haben mehr und mehr zu der Erkenntnis geführt, dass das sogenannte *periodische Gesetz*, wie man es zu bezeichnen pflegt, ein Grundgesetz der Chemie ist.

Anordnung der Elemente. — Mendeljeff und Lothar Meyer haben verschiedene Anordnungen vorgeschlagen, um den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften und den Atomgewichten der Elemente zu veranschaulichen. Es sollen zunächst die zweckmässigsten dieser Anordnungen angeführt werden und dann soll der Zusammenhang zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften kurz erörtert werden. Die verschiedenen Anordnungen sind nur als verschiedene Ausdrucksweisen für dasselbe Gesetz zu betrachten und keine von ihnen ist vollkommen. Die Untersuchung der Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente ist noch nicht weit genug vorgeschritten, um eine endgiltige Ansicht über den Charakter dieser Beziehungen zu rechtfertigen, allein wir können trotzdem bereits behaupten, dass diese Beziehungen allgemeine und durch die Natur der Elemente bedingte sind.

Mendelejeff's Tabelle I.

Reihe.	Gruppe I. — R_2O.	Gruppe II. — RO.	Gruppe III. — R_2O_3.	Gruppe IV. RH_4, RO_2.	Gruppe V. RH_3, R_2O_5.	Gruppe VI. RH_2, RO_3.	Gruppe VII. RH, R_2O_7.	Gruppe VIII. — RO_4.
1	H = 1							
2	Li = 7.	Be 9.1	B = 11	C = 12	N = 14.	O = 16	F = 19.	
3	Na = 23	Mg = 24.4	Al = 27	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	Fe = 56, Ni = 58.5.
4	K = 39.1	Ca = 40	Sc = 44	Ti = 48.1	V = 51.2.	Cr = 52.3	Mn = 55 }	Co = 59.1 Cu = 63.3.
5	(Cu) = 63.3	Zn = 65.4	Ga = 69.9	Ge = 72	As = 75	Se = 79	Br = 80	Rh = 103, Ru = 103.8,
6	Rb = 85.4	Sr = 87.5	Y = 89	Zr = 90.7	Nb = 94.2	Mo = 95 9	— = 100 }	Pd = 108 Ag = 107.9.
7	(Ag) = 107.9	Cd = 112	In = 113.7	Sn = 118	Sb = 120.3	Te = 125 2	I = 126.9	— — —
8	Cs = 132.9	Ba = 137	La = 138.5	Ce 141.5	Di = 145	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	Ir = 193.1 Pt = 194.8,
10	—		Yb = 137.2	—	Ta = 182.8	W = 184	— {	Os = 200. Au = 196.7.
11	(Au) = 196.7	Hg = 200.4	Tl = 204.1	Pb = 206.9	Bi = 208	—	—	— — —
12	—	—	—	Th = 233.4	—	U = 239	—	

Mendelejeff's Tabelle II.

			I	II.	III.	VI.	V.	VI.
R_2O	I.		Li = 7	K 39	Rb 85	Cs 133	— —	— —
RO	II.		Be = 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	— —	— —
R_2O_3	III.		B = 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	— —
RO_2	IV.	(H_4C)	C = 12	Ti 48	Zr 90	Ce 142	— —	Th 231
R_2O_5	V.	(H_3N)	N = 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	— —
RO_3	VI.	(H_2O)	O = 16	Cr 52	Mo 96	— —	W 184	U 240
R_2O_7	VII	(HF)	F = 19	Mn 55	— —	— —	— —	— —
RO_4				Fe 56	Ru 103	— —	Os 192?	— —
	VIII.			Co 58	Rh 104	— —	Ir 193	— —
				Ni 59	Pd 106	— —	Pt 195	— —
R_2O	I.	H = 1	Na = 23	Cu 63	Ag 108	— —	Au 196	— —
RO	II.		Mg 24	Zn 65	Cd 112	— —	Hg 200	— —
R_2O_3	III.		Al 27	Ga 69	In 113	— —	Tl 204	— —
RO_2	IV.	(H_4R)	Si 28	Ge 72	Sn 118	— —	Pb 206	— —
R_2O_5	V.	(H_3R)	P 31	As 75	Sb 120	— —	Bi 209	— —
RO_3	VI.	(H_2R)	S 32	Se 79	Te 125?	— —	— —	— —
R_2O_7	VII.	(HR)	Cl 35.5	Br 80	I 127	— —	— —	— —

Diese Tabellen enthalten die angenäherten Atomgewichte nicht die genauen Werte derselben. Für die meisten Zwecke namentlich für die praktischen Arbeiten genügen die angenäherten Werte und sie werden daher sehr allgemein benutzt. Die folgende Tabelle von Lothar Meyer enthält die genaueren Werte. Der Unterschied zwischen beiden Zahlen ist in den meisten Fällen ein geringer.

In Mendelejeffs Tabelle I sind die Elemente mit Lithium anfangend in horizontalen Linien zusammengestellt. Es zeigt sich nun, dass das achte Element in der Reihenfolge der zunehmenden Atomgewichte, nämlich das Natrium sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Lithium hat. Setzt man dieses unter Lithium und die nächsten sechs Elemente in

NATÜRLICHES SYSTEM DER ELEMENTE. (LOTHAR MEYER.)

WASSERSTOFF, H = 1.

A I. B	A II B	A III. B	A IV. B	A V. B	A VI. B	A VII. B	VIII.
Li, 7.01	Be, 9.08	B, 10.9	C, 11.97	N, 14.01	O, 15.96	F, 19.06	
Na, 23	Mg, 23.94	Al, 27.04	Si, 28	P, 30.96	S, 31.98	Cl, 35.37	
K, 39.03	Ca, 39.91	Sc, 43.97	Ti, 48	V, 51.1	Cr, 52.45	Mn, 54.8	Fe, 55.88, Co, 58.74, Ni, 58.56
Cu, 63.18	Zn, 64.88	Ga, 69.9	Ge, 72.32	As, 74.9	Se, 78.87	Br, 79.76	
Rb, 85.2	Sr, 87.3	Y, 88.9	Zr, 90.4	Nb, 93.7	Mo, 95.9		Ru, 103.5, Rh, 104.1, Pd, 106.2
Ag, 107.66	Ca, 111.7	In, 113.4	Sn, 117.4	Sb, 119.6	Te, 125	I, 126.54	
Cs, 132.7	Ba, 136.9	La, 138	Ce, 141.2	Di, 142.1			
	E, 166	Yb, 172.6		Ta, 182	W, 183.6		Os, 191, Ir, 192.5, Pt, 194.3
Au, 196.7	Hg, 199.8	Ti, 203.7	Pb, 206.4	Bi, 207.3			
			Th, 232		U, 239.8		
1 [2, 3]	2 [1]	3 [1]	4 [2]	5 [3]	6 [2]	7 [1]	8 [2, 3, 4]

dieselbe horizontale Reihe, so findet man ferner, dass das fünfzehnte Element ebenso wie das achte Aehnlichkeit mit Lithium hat. Bis zum Mangan einschliesslich sind es ohne den Wasserstoff zweiundzwanzig Elemente. Dieselben verteilen sich bei dieser Anordnung auf drei Reihen von je sieben Gliedern, und wenn man dieselben horizontal unter einander setzt, so haben diejenigen Elemente, welche in einer vertikalen Kolumne zusammenkommen, denselben allgemeinen Charakter. Am deutlichsten erkennt man diese Aehnlichkeit in Gruppe I, in welche Lithium, Natrium und Kalium fallen, sowie in Gruppe V, in welche Stickstoff, Phosphor und Vanadin fallen. Aber auch in den anderen Gruppen ist die Aehnlichkeit der Glieder leicht zu erkennen. Die drei auf das Mangan folgenden Elemente, Eisen, Nickel und Kobalt, haben grosse Aehnlichkeit und sie gehören sicher nicht zu Gruppe I, II und III, während das folgende Glied, Kupfer, einige Eigenschaften besitzt, durch die es den Gliedern der Gruppe I nahesteht. Die nächsten sechs Glieder fallen in die Gruppen II bis VII und befinden sich hier offenbar an der richtigen Stelle. Auch die folgenden sechs Glieder, die in die Gruppen I bis VI fallen, kommen, was ihre Eigenschaften betrifft, an die richtigen Stellen. Auf Molybdän in der sechsten Reihe folgt in der siebenten eine Lücke, womit gesagt sein soll, dass kein Element bekannt ist, welches an diese Stelle passt, dass aber wahrscheinlich ein noch nicht entdecktes Element existiert, dessen Atomgewicht ungefähr 100 ist und dessen Eigenschaften Aehnlichkeit mit denen des Mangans haben. Dann folgen drei Elemente die unter einander ebenso grosse Aehnlichkeit haben wie Eisen, Nickel und Kobalt. Diese gehören nicht zu Gruppe I, II und III, sondern bilden für sich eine kleine besondere Gruppe. Diese beiden Gruppen von drei Elementen kommen am Ende der vierten und sechsten Reihe vor. Man sollte deshalb erwarten, dass auch am Ende der achten Reihe

eine ähnliche Gruppe vorkommt. An dieser Stelle ist jedoch eine solche Gruppe nicht bekannt, dagegen stehen am Ende der zehnten Reihe, wo die nächste derartige Gruppe erwartet werden müsste, die drei Elemente Iridium, Platin und Osmium. Die Elemente der Reihe 2, die mit Lithium anfängt und mit Fluor aufhört, unterscheiden sich, wie später gezeigt werden wird, in mancher Hinsicht wesentlich von allen anderen Elementen. Man wird in der Tabelle leicht zwei verschiedene Perioden unterscheiden, von denen die eine aus sieben, die andere aus drei Gliedern besteht. Vom Natrium an kommen erst zwei siebengliedrige Perioden und dann folgt eine dreigliedrige Periode. Dann folgen wieder zwei siebengliedrige und eine dreigliedrige. Wenn auch die folgenden Reihen unvollkommen sind, so beobachtet man doch dieselbe Gesetzmässigkeit bis an das Ende. Eine Periode von sieben Elementen heisst eine *kurze Periode*. Zwei Perioden von sieben Gliedern mit der folgenden Periode von drei Gliedern bilden eine sogenannte *lange Periode*.

In Mendelejeff's Tabelle II sind die langen Perioden in vertikalen Kolumnen so angeordnet, dass jede lange Periode mit einer kurzen Periode anfängt und aufhört und in der Mitte eine Seitengruppe von drei Gliedern hat. So besteht z. B. die Kolumne, welche mit Kalium beginnt, aus der kurzen Periode von Kalium bis Mangan, der Seitengruppe Eisen, Kobalt, Nickel, und der kurzen Periode von Kupfer bis Brom. In dieser Tabelle stehen ähnliche Elemente in derselben horizontalen Zeile. So stehen z. B. in einer Zeile Lithium, Kalium, Rubidium und Caesium, in einer anderen Schwefel, Selen und Tellur, in einer dritten Chlor, Brom und Jod.

Die Symbole an der Spitze einer jeden Kolumne in Tabelle I beziehen sich auf die allgemeinen Formeln der Verbindungen, welche die Elemente der betreffenden Gruppe mit Sauerstoff und mit Wasserstoff bilden. Die allgemeine For-

mel für die Sauerstoffverbindungen der Glieder der Gruppe I ist z. B. R_2O, wo R. ein beliebiges Glied der Gruppe bedeutet; die allgemeine Formel für die Sauerstoffverbindungen der Glieder der Gruppe II ist RO, u. s. w. Man wird bemerken, dass diese Verbindungen in jeder folgenden Gruppe einen höheren Sauerstoffgehalt haben. Schreibt man statt RO, RO_2 und RO_3 die verdoppelten Formeln R_2O_2, R_2O_4 und R_2O_6, so werden die Sauerstoffverbindungen der sieben Gruppen durch folgende Formeln bezeichnet:

R_2O, R_2O_2, R_2O_3, R_2O_4, R_2O_5, R_2O_6, R_2O_7.

Was die Sauerstoffverbindungen der Glieder der Gruppe VIII betrifft, so ist zu bemerken, dass die Zusammensetzung derselben nicht allgemein der Formel RO_4 entspricht. Osmium und Ruthenium bilden jedoch die Oxyde OsO_4 und RuO_4.

Eine ähnliche Gesetzmässigkeit ist in der Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen zu erkennen. Diejenigen Elemente der Gruppe VII, welche sich mit Wasserstoff verbinden, bilden Verbindungen von der allgemeinen Formel RH, z. B. ClH, Chlorwasserstoff, FH. Fluorwasserstoff, u. s. w. Diejenigen Glieder von Gruppe VI, welche sich mit Wasserstoff verbinden, bilden Verbindungen von der allgemeinen Formel RH_2, z. B. H_2O, Wasser, H_2S, Schwefelwasserstoff. Das höchste Bindungsvermögen für Wasserstoff besitzen die Glieder der Gruppe IV, in welcher die Elemente Kohlenstoff und Silicium enthalten sind. Dieselben bilden die Wasserstoffverbindungen CH_4 und SiH_4. Die Glieder der Gruppen I, II und III verbinden sich nicht leicht mit Wasserstoff. Es sind zwar einige Verbindungen bekannt, dieselben sind jedoch sehr unbeständig.

Die Hydroxyde sind den Formeln R(OH) bis $R(OH)_7$ entsprechend zusammengesetzt. Während in den vier ersten Gruppen gute Beispiele von Hydroxyden R(OH), $R(OH)_2$, $R(OH)_3$ und $R(OH)_4$ vorkommen, haben die Hydroxyde der

Gruppe V nicht die allgemeine Formel $R(OH)_5$, dagegen haben einige von ihnen die Formel $OR(OH)_3$, wie Phosphorsäure, Arsensäure und Antimonsäure, $OP(OH)_3$, $OAs(OH)_3$ und $OSb(OH)_3$. Man kann sich dieselben aus den Hydroxyden von der allgemeinen Formel $R(OH)_5$ durch Austritt von Wasser entstanden denken:

$$R(OH)_5 = OR(OH)_3 + H_2O.$$

Hydroxylderivate der Glieder der Gruppe VI von der allgemeinen Formel $R(OH)_6$ sind bekannt, z. B. das sogenannte Schwefelsäurehydrat, $S(OH)_6$. Die höchsten Hydroxyde der Gruppe VII sollten die allgemeine Formel $R(OH)_7$ haben. Die bekannten Hydroxyde entsprechen jedoch dieser Formel nicht. Am nächsten kommt dieser Zusammensetzung die krystallisierte Ueberjodsäure H_5JO_6, die man sich aus dem Hydroxyd $J(OH)_7$ durch Austritt von Wasser entstanden denken kann:

$$J(OH)_7 = OJ(OH)_5 + H_2O.$$

Die Anordnung Lothar Meyer's ist eine kontinuierliche. Die Elemente sind nämlich in einer Spirale angeordnet, die mit Lithium anfängt und mit Uran aufhört. Denkt man sich nämlich die ganze Tabelle zu einer Cylinderfläche zusammengebogen, so bildet die Linie, die mit Natrium beginnt, die Fortsetzung derjenigen, welche mit Lithium beginnt, diejenige, welche mit Kalium beginnt, die Fortsetzung derjenigen, welche mit Natrium beginnt, u. s. w. Sonst hat die Anordnung grosse Aehnlichkeit mit derjenigen in Mendelejeff's Tabelle I. L. Meyer nennt das, was Mendelejeff eine Gruppe nennt, eine *natürliche Familie*, und die in eine horizontale Linie fallenden Elemente eine Reihe. Jede natürliche Familie zerfällt weiter in zwei durch die Buchstaben A und B unterschiedene Gruppen. So zerfällt die erste natürliche Familie in die Gruppe A, die aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium besteht, und die Gruppe B, die aus Kupfer, Silber und Gold besteht.

Die zweite Familie zerfällt in die Gruppe A, bestehend aus Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und vielleicht Erbium, und Gruppe B, bestehend aus Zink, Kadmium und Quecksilber, u. s. w. Die Glieder einer Gruppe haben mit den Gliedern derselben Gruppe grössere Aehnlichkeit als mit den Gliedern der anderen Gruppe derselben Familie.

Die Ziffern an dem unteren Ende der Kolumnen in der Tabelle von L. Meyer bezeichnen die Valenz der Glieder der betreffenden Gruppen. Die Valenz, insofern sie nach der Zusammensetzung der Oxyde und Hydroxyde beurteilt wird, wächst von Familie I bis VIII von 1 bis 8, ist jedoch in den einzelnen Familien nach Umständen eine wechselnde. Die Elemente der Familie IV sind z. B. gewöhnlich vierwertig, wie die Verbindungen CH_4, CCl_4, CO_2, SiH_4, $SiCl_4$ SiO_2 u. s. w. zeigen, allein sie können auch, wie z. B. der Kohlenstoff in der Verbindung CO, zweiwertig sein. Die Elemente der Familie V sind fünfwertig, wie in PCl_5, NH_4Cl, u. s. w., sie können aber auch dreiwertig sein, wie in PCl_3 NH_3, u. s. w.

Die sogenannte Valenz eines Elementes ist also keine unveränderliche Eigenschaft, sondern eine solche, die unter verschiedenen Umständen verschieden sein kann. Ferner kann ein gegebenes Element für verschiedene andere Elemente eine verschiedene Valenz besitzen. Dies erkennt man recht deutlich, wenn man die Wasserstoffverbindungen der Elemente der Familien V, VI und VII mit den Sauerstoffverbindungen derselben vergleicht. Die Glieder der Familie VII verbinden sich mit Wasserstoff nur in einem, und zwar in dem einfachsten Verhältnis, welches möglich ist. Gegen Wasserstoff sind diese Elemente einwertig und zwar ist ihre Valenz gegen Wasserstoff immer dieselbe. Mit Sauerstoff und mit Hydroxyl dagegen verbinden sich diese Elemente in verschiedenen Verhältnissen und ihre Valenz gegen Sauerstoff schwankt zwischen 1 und 7. Die Glieder der Familie

VI sind gegen Wasserstoff konstant zweiwertig, mit Sauerstoff und Hydroxyl dagegen verbinden sie sich in verschiedenen Verhältnissen und aus der Zusammensetzung dieser Verbindungen geht hervor, dass sie gegen Sauerstoff zweiwertig bis sechswertig sind. Die Glieder der Familie V sind gegen Wasserstoff dreiwertig, gegen Sauerstoff vierwertig bis fünfwertig. Die Glieder der Familie IV endlich sind gegen Wasserstoff vierwertig, gegen Sauerstoff zweiwertig bis vierwertig. Ueber die Wasserstoffvalenz der Glieder der Familien I bis III weiss man wenig. Es sind nur von einigen dieser Elemente Verbindungen mit Wasserstoff bekannt. Die Valenz derselben gegen Sauerstoff ist ziemlich konstant, bei einigen jedoch, wie Kupfer und Quecksilber, ist sie veränderlich.

Wir können daher bei manchen Elementen eine *Wasserstoffvalenz* und eine *Sauerstoffvalenz* unterscheiden. Die erstere ist konstant, die letztere dagegen veränderlich. In denjenigen Fällen, in denen zwischen der Wasserstoffvalenz und der höchsten Sauerstoffvalenz eines Elementes ein erheblicher Unterschied ist, ist die höchste Valenz gegen Chlor grösser als die Wasserstoffvalenz und kleiner als die Sauerstoffvalenz. Dies ist z. B. beim Schwefel der Fall. Die Formeln für die Wasserstoffverbindung und die höchsten Verbindungen, die er mit Chlor und Sauerstoff bildet, sind beziehungsweise

$$SH_2,\ SCl_4,\ SO_3.$$

Wie aus diesen Formeln hervorgeht, ist der Schwefel gegen Wasserstoff zweiwertig, gegen Chlor vierwertig und gegen Sauerstoff sechswertig.

Zusammenhang zwischen der Stellung der Elemente im natürlichen System und den chemischen Eigenschaften derselben. — Wie sich die Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen und der Wasserstoffverbindungen sowie der Hydroxyde von Familie I bis VII ändert, ist bereits erwähnt

worden. Eine andere sehr wichtige Thatsache ist die, dass bei den Elementen der Gruppe I der basenbildende Charakter, bei den Elementen der Gruppe VII dagegen der säurebildende Charakter am stärksten ausgeprägt ist. Geht man von einer dieser Gruppen durch die zwischenliegenden Gruppen zur anderen über, so bemerkt man, dass der Charakter, den die Glieder der Endgruppen besitzen, in jeder folgenden Gruppe weniger deutlich ausgesprochen ist. Die Elemente der mittleren Gruppe (IV) bilden weder starke Säuren, noch starke Basen. Natrium z. B. bildet eine starke Base, Magnesium eine schwächere, Aluminium eine noch schwächere Base. Andererseits ist die Wasserstoffverbindung des Chlors eine starke Säure, die Wasserstoffverbindung des Schwefels eine im Vergleich zum Chlorwasserstoff schwache Säure, während die Wasserstoffverbindungen des Phosphors und des Siliciums nicht die Eigenschaften einer Säure besitzen. Die Hydroxyde dieser vier Elemente haben die Eigenschaften von Säuren. Jedes derselben bildet aber verschiedene Säuren und es ist schwierig, dieselben zu vergleichen, da bei einigen Verbindungen des Chlors der Charakter der Säure stark, bei anderen dagegen weniger stark ausgeprägt ist.

Einige sehr interessante Aenderungen der Eigenschaften bemerkt man auch, wenn man von dem einen Ende einer Gruppe zum anderen Ende übergeht. So wird z. B. in Gruppe B, Familie VII, die Affinität der Elemente geringer, wenn man vom Flour zum Jod übergeht, oder wie man gewöhnlich sagt, Fluor ist das stärkste Element der Gruppe und dann folgen nach der Stärke geordnet, Chlor, Brom und Jod.

Diese bemerkenswerten Beziehungen zwischen den Atomgewichten und Eigenschaften der Elemente werden in dem sogenannten periodischen Gesetz zusammengefasst:

Die Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen des Atomgewichtes.

Einem bestimmten Atomgewicht eines Elementes ent-

sprechen also bestimmte Eigenschaften. Wenn daher das Atomgewicht bekannt ist, so können die Eigenschaften angegeben werden, ebenso wie sich aus den bekannten Eigenschaften annähernd das Atomgewicht bestimmen lässt. Als Mendelejeff das Gesetz aufstellte, sagte er die Entdeckung gewisser Elemente voraus, durch welche die Lücken in der Tabelle ausgefüllt werden mussten. In jener Zeit waren die Elemente Gallium, Scandium und Germanium nicht bekannt. Nicht nur die Entdeckung dieser Elemente wurde vorausgesagt, sondern die Eigenschaften derselben wurden Jahre lang angegeben, bevor sie aufgefunden wurden. Diese drei Elemente sind in den letzten Jahren entdeckt worden, und es hat sich gezeigt, dass sie genau die Eigenschaften besitzen, welche Mendelejeff mit Hilfe des periodischen Gesetzes vorausgesagt hatte.

Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften werden um so deutlicher hervortreten, je mehr wir in dem Studium der Elemente fortschreiten. Die in diesem Buch befolgte Anordnung der Elemente stützt sich auf das periodische Gesetz. Zunächst sind die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor behandelt worden, um die Methode des Studiums chemischer Probleme zu erläutern.

Um uns eine möglichst klare Vorstellung von den Thatsachen und Grundsätzen der chemischen Wissenschaft zu verschaffen, wollen wir jetzt zu einem systematischen Studium der Elemente übergehen.

Plan, der befolgt werden soll. — Wollte man das Studium der Elemente vollständig dem natürlichen System anpassen, so müsste man mit Familie I, Gruppe A (s. L. Meyer's Tabelle, S. 183) beginnen, dann Gruppe B derselben Familie folgen lassen und so bis Familie VIII fortschreiten. Es ist jedoch zweckmässiger, mit Familie VII zu beginnen, dann die Familien VI, V und IV, nach diesen die Familien I, II, III und zuletzt VIII folgen zu lassen. Es

ist nämlich unmöglich, die Mehrzahl der den Familien I, II, III und VIII angehörenden Glieder zu studieren, ohne einige Elemente der Familien VII, VI, V und IV zu kennen, während die Glieder dieser letzteren Familien ohne eingehendere Kenntnis der anderen studiert werden können. Wir werden daher mit Familie VII, Gruppe B beginnen, deren Glieder sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor haben. Die Gruppe A dieser Familie besteht aus einem einzigen Glied, dem Mangan. Dasselbe hat zwar in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit den Gliedern der Chlorgruppe, dagegen hat es auch andere Eigenschaften, durch die es sich den basenbildenden Elementen anschliesst. Ebenso zeigen die Glieder der Gruppe A der Familie VI Aehnlichkeit mit den Gliedern der Sauerstoff- oder Schwefelgruppe, gehören aber ebenfalls zu den basenbildenden Elementen. Einen ähnlichen Unterschied beobachtet man zwischen den Gliedern der Gruppen A und B der Familie V.

Während der im Vorhergehenden angedeutete Plan die Mehrzahl der Analogien der Elemente berücksichtigt, gibt es andere Analogien, welche durch denselben nicht zum Ausdruck gebracht werden. So zeigen z. B. die Elemente Aluminium, Chrom, Mangan und Eisen manche Uebereinstimmung, sie werden jedoch nach dem angedeuteten Plan in verschiedenen Gruppen behandelt. Dies erscheint jedoch gerechtfertigt, wenn wir das ganze Verhalten dieser Elemente in Betracht ziehen, und uns nicht auf das Studium einiger Reaktionen beschränken, die wegen ihres Nutzens, den sie für manche Zwecke bieten, sorgfältiger studiert worden sind, als andere, die von wissenschaftlichem Standpunkt aus betrachtet, ebenso wichtig sind.

ZWÖLFTES KAPITEL.

Die Elemente der Familie VII, Gruppe B: Fluor, Chlor, Brom, Jod.

Allgemeines. — Die Elemente dieser Gruppe werden gewöhnlich *Halogene* genannt. Das am besten bekannte Glied der Gruppe ist das Chlor, welches bereits in einem früheren Kapitel behandelt worden ist. Das Fluor hat zwar im allgemeinen Aehnlichkeit mit den übrigen Gliedern der Gruppe, unterscheidet sich jedoch von denselben in mancher Hinsicht und stimmt mit ihnen nicht in dem Grade überein, wie diese unter sich. Während Chlor, Brom und Jod in der Regel zusammen in der Natur vorkommen, finden sich die Fluorverbindungen gewöhnlich nicht in Begleitung der Verbindungen der übrigen Elemente der Gruppe. Wo Chlor, Brom und Jod zusammen vorkommen, findet sich das Chlor gewöhnlich in der grössten und das Jod in der geringsten Menge. Fluor und Chlor sind unter gewöhnlichen Umständen Gase, während Brom eine Flüssigkeit und Jod ein fester Körper ist. Fluor, Brom und Jod bilden mit Wasserstoff die Verbindungen Fluorwasserstoff, HF, Bromwasserstoff, HBr, und Jodwasserstoff, HJ, die dem Chlorwasserstoff entsprechend zusammengesetzt sind. Alle diese Verbindungen sind Gase, die den ausgeprägten Charakter von Säuren besitzen. Fluor verbindet sich nicht mit Sauerstoff, während sich Chlor, Brom und Jod in verschiedenen Verhältnissen mit demselben verbinden. Auch untereinander bilden diese Elemente einige Verbindungen. Brom bildet z. B. mit Chlor die Verbindung

BrCl, Jod bildet die Verbindungen, JCl, JCl_3, JBr und JF_5. Hieraus ergibt sich, dass Jod gegen Brom einwertig, gegen Chlor dreiwertig und gegen Fluor fünfwertig ist.

Gegen basenbildende Elemente sind die Elemente dieser Gruppe einwertig, wie sich in Verbindungen wie NaCl, KBr, $CaCl_2$, KJ, u. s. w. zeigt. In manchen sogenannten Doppelsalzen haben sie jedoch, wie es scheint, eine höhere Valenz. Dieselben lassen sich in befriedigender Weise nur durch die Annahme erklären, dass in denselben die Atome des Elements unter einander verbunden sind, und dass sie mehr als einwertig sind.

Brom, Br. (A. G. 79.76).

Vorkommen. — Dieses Element kommt in der Natur zusammen mit Chlor vor. Das letztere findet sich wie früher gesagt wurde, hauptsächlich im Kochsalz mit Natrium verbunden. In einigen von den grossen Steinsalzlagern kommt etwas Brom in Form von Natriumbromid, NaBr, und Kaliumbromid, KBr, vor. Das Hauptmaterial für die Gewinnung des Broms bildet die Mutterlauge der Salzwerke. Wenn eine Lösung, die eine grosse Menge Natriumchlorid und eine geringe Menge Natriumbromid enthält, eingedampft wird, so scheidet sich zuerst das Chlorid und aus der Mutterlauge das Bromid mit Chlorid gemischt aus. Das grosse Stassfurter Steinsalzlager ist besonders reich an Brom, und aus den Salzen dieses Lagers wird eine grosse Menge dieses Elementes gewonnen.

Darstellung. — Das Brom wird aus den Bromiden in derselben Weise dargestellt wie das Chlor aus den Chloriden, indem man dieselben erst mit Schwefelsäure behandelt und Bromwasserstoff frei macht, und dann diesen mit Mangandioxyd behandelt, oder besser, indem man das Bromid mit Mangandioxyd mischt und dieses Gemisch mit Schwefelsäure

behandelt. Die vollständige Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2NaBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2.$$

Man kann sich auch vorstellen, dass nacheinander zwei verschiedene Reaktionen stattfinden. Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Bromid entsteht zunächst Bromwasserstoff, und dieser wirkt in folgender Weise auf das Mangandioxyd ein:

$$MnO_2 + 4HBr = MnBr_2 + 2H_2O + Br_2.$$

Schwefelsäure wirkt aber auf das Manganbromid in folgender Weise ein:

$$MnBr_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2HBr.$$

Der so entstehende Bromwasserstoff wirkt dann wieder auf Mangandioxyd ein u. s. w.

Eine andere Methode, das Brom darzustellen, beruht darauf, dass dasselbe aus seinen Verbindungen durch Chlor ausgetrieben wird. Behandelt man daher die Lösung eines Bromids mit Mangandioxyd und Salzsäure, so wirkt das entstehende Chlor auf das Bromid ein und es entsteht freies Brom. Diese Methode wird in Stassfurt angewandt.

Eigenschaften. — Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelrote Flüssigkeit. An der Luft verwandelt es sich in Dampf von bräunlichroter Farbe. Es siedet bei 59—60° und ist bei —24° fest. Es hat einen äusserst unangenehmen Geruch, dem es seinen Namen (von βρῶμος, Gestank, abgeleitet) verdankt.

Seine Eigenschaften stimmen im allgemeinen mit denjenigen des Chlors überein. Es wirkt heftig auf organische Substanzen, greift die Haut und ebenso wie das Chlor die Schleimhäute an. Flüssiges Brom erzeugt schmerzhafte und langsam heilende Wunden, weshalb man sehr vorsichtig mit demselben umgehen muss.

Brom ist, wie das Chlor, löslich in Wasser, und zwar

löst sich 1 Teil in 33.3 Teilen Wasser von 15°. Die Lösung, welche eine rötliche Farbe und den Geruch des Broms besitzt, ist das sogenannte *Bromwasser*. Bei niedriger Temperatur bildet das Brom eine Verbindung mit Wasser, die in ihrer Zusammensetzung mit der entsprechenden Chlorverbindung übereinstimmt, das Bromhydrat, $Br_2 + 10H_2O$. Dasselbe zerfällt in Berührung mit der Luft bei gewöhnlicher Temperatur.

Chemisches Verhalten des Broms. — Das Brom wirkt chemisch ähnlich wie das Chlor. Dieses wirkt aber, wie wir gesehen haben in drei verschiedenen Arten: (1) durch direkte Addition; (2) durch Substitution; (3) durch Ausscheidung von Sauerstoff aus Wasser wie bei dem Bleichen und anderen Vorgängen. Brom kann ebenfalls in diesen drei verschiedenen Arten wirken. Es vereinigt sich direkt mit basenbildenden Elementen oder Metallen wie Eisen, Aluminium, Kalium u. s. w., auch mit säurebildenden Elementen wie Schwefel, Phosphor u. s. w. Mit Wasserstoff verbindet es sich fast ebenso leicht wie Chlor. Mit Sauerstoff verbindet es sich nicht direkt, stimmt also auch in dieser Hinsicht mit dem Chlor überein.

Auf Verbindungen, die Wasserstoff enthalten, wirkt das Brom fast ebenso leicht wie Chlor ein, indem es den Wasserstoff ersetzt und Bromsubstitutionsprodukte bildet. So entstehen z. B. durch Einwirkung des Broms auf Benzol, C_6H_6, die Produkte C_6H_5Br, $C_6H_4Br_2$, $C_6H_3Br_3$, $C_6H_2Br_4$, u. s. w. Der austretende Wasserstoff entweicht in Verbindung mit Brom als Bromwasserstoff.

Das Brom bleicht, wie das Chlor, teils durch direkte Einwirkung und Zersetzung der organischen Farbstoffe, teils durch Einwirkung auf Wasser, wodurch Sauerstoff frei gemacht wird.

Wenn eine Lösung von Brom in Wasser dem direkten

Sonnenlicht ausgesetzt wird, so verliert sie die Farbe und wird infolge der Zersetzung des Wassers und Bildung von Bromwasserstoff sauer:

$$Br_2 + H_2O = 2HBr + O, \text{ oder}$$
$$2Br_2 + 2H_2O = 4HBr + O_2.$$

Anwendung des Broms. — Brom findet in der Photographie, in der Medizin, sowie in der Fabrikation der Steinkohlenteerfarben Anwendung. Brom wird in grosser Menge gewonnen, namentlich auch in den Vereinigten Staaten. Nach dem amtlichen Bericht betrug die Produktion von Brom in den Vereinigten Staaten im Jahr 1886 mehr als 3600 Zentner. Die Produktion in Deutschland beträgt ungefähr 1000 Zentner.

Bromwasserstoff, HBr. — Die einzige Verbindung, welche das Brom mit dem Wasserstoff bildet, ist der Bromwasserstoff oder die Bromwasserstoffsäure. Diese Verbindung hat in jeder Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit dem Chlorwasserstoff. Sie entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromide, allein infolge ihrer Unbeständigkeit wirkt sie auf die Schwefelsäure ein und bewirkt eine Zersetzung derselben. Wasserstoff und Brom sind im Bromwasserstoff nicht so fest mit einander verbunden als Wasserstoff und Chlor im Chlorwasserstoff. Wenn daher Bromwasserstoff mit gewissen Verbindungen, die Sauerstoff enthalten, zusammenkommt, so vereinigt sich der Wasserstoff des Bromwasserstoffs mit dem Sauerstoff der anderen Verbindung zu Wasser. Dies zeigt sich z. B. in seinem Verhalten zu Mangandioxyd. Gegen diese Verbindung zeigt übrigens der Chlorwasserstoff dasselbe Verhalten. Die Schwefelsäure gibt ihren Sauerstoff nicht so leicht ab wie Mangandioxyd, und die Verschiedenheit in der Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen von Chlor und Brom zeigt sich deutlich in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure. Chlorwasserstoff übt auf Schwefelsäure überhaupt keine Wirkung aus. Bromwasser-

stoff dagegen wirkt in folgender Weise auf die Schwefelsäure ein:

$$2HBr + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + Br_2.$$

Der Vorgang besteht darin, dass der Bromwasserstoff in Brom und Wasserstoff zerfällt und der nascierende Wasserstoff auf die Schwefelsäure einwirkt:

$$2HBr = 2H + Br_2;$$

$$H_2SO_4 + 2H = 2H_2O + SO_2.$$

Der Bromwasserstoff wirkt also in diesem Fall reduzierend und die Schwefelsäure oxydierend. Wegen dieser Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Schwefelsäure ist es unmöglich, reinen Bromwasserstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Bromid darzustellen. Ein Teil des Bromwasserstoffs geht durch die Einwirkung auf die Schwefelsäure verloren, und was nicht in dieser Weise verloren geht, ist mit Schwefeldioxyd, SO_2, einer gasförmigen Verbindung, und mit Brom vermischt.

Man kann den Bromwasserstoff durch Ueberleiten eines Gemisches von Brom und Wasserstoff über erwärmtes fein verteiltes Platin darstellen. Man hat einen Apparat konstruiert, mit welchem man in dieser Weise grössere Mengen der Verbindung darstellen kann.

Ferner lässt sich der Bromwasserstoff durch Einwirkung von Brom auf wasserstoffhaltige organische Verbindungen darstellen. Es findet Substitution statt, und das Brom vereinigt sich mit dem austretenden Wasserstoff. Wenn man die Verbindung $C_{10}H_{22}$ zu diesem Zweck benutzte, so würde die durch folgende Reaktion ausgedrückte Reaktion stattfinden:

$$C_{10}H_{22} + Br_2 = C_{10}H_{21}Br + HBr.$$

Das Bromsubstitutionsprodukt $C_{10}H_{21}Br$ würde bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig sein, so dass man auf diese Weise reinen Bromwasserstoff erhalten würde.

Die Methode, deren man sich im Laboratorium am meisten

bedient, besteht darin, dass man Phosphor mit Brom und Wasser behandelt. Es bildet sich höchst wahrscheinlich zuerst die Verbindung PBr_3 oder PBr_5, je nachdem weniger oder mehr Brom mit Phosphor zusammengebracht wird. Diese beiden Verbindungen werden durch Wasser zersetzt. Durch Zersetzung der ersten entsteht nach folgender Gleichung phosphorige Säure und Bromwasserstoff:

$$P\left\{\begin{matrix} Br \\ Br \\ Br \end{matrix}\right. + \begin{matrix} HHO \\ HHO \\ HHO \end{matrix} = PO_3H_3 + 3HBr,$$

oder $$PBr_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HBr.$$

Durch Zersetzung der zweiten entsteht Phosphorsäure und Bromwasserstoff:

$$PBr_5 + 4H_2O = PO_4H_3 + 5HBr.$$

Der so dargestellte Bromwasserstoff kann von beigemengtem Brom befreit werden, indem man ihn durch ein Rohr leitet, welches Phosphor enthält.

Eigenschaften. — Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches an der Luft Nebel bildet, weil es sich mit dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf vereinigt. Es löst sich in Wasser in grosser Menge auf. Die Lösung ist eine ganz ähnliche Flüssigkeit wie Salzsäure. Wenn dieselbe zum Sieden erhitzt wird, so geht unter gewöhnlichen Umständen eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung über. Sie entspricht der Formel $HBr + 5H_2O$. Allein die Zusammensetzung dieser Verbindung ändert sich ebenso wie die des Chlorwasserstoffhydrats mit dem Druck. Mit Metallhydroxyden oder Basen bildet der Bromwasserstoff Bromide:

$$KOH + HBr = KBr + H_2O.$$

Verbindungen des Broms mit Wasserstoff und Sauerstoff. — Mit Wasserstoff bildet das Brom ganz ähnliche Verbindungen wie das Chlor. Diese Verbindungen sind die unterbromige Säure, $HBrO$, die Bromsäure, $HBrO_3$, und vielleicht die Ueberbromsäure, $HBrO_4$.

Unterbromige Säure, HBrO, wird durch Reaktionen dargestellt, die genau denjenigen entsprechen, durch welche man die unterchlorige Säure darstellt. Wenn Brom auf eine verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd einwirkt, so findet die folgende Reaktion statt:

$$2KOH + Br_2 = KBr + KBrO + H_2O.$$

Auch bei der Einwirkung von Bromdampf auf gelöschten Kalk oder Calciumhydroxyd entsteht eine ähnliche Verbindung wie Chlorkalk. Unterbromige Säure ist wegen ihrer Unbeständigkeit im reinen Zustand nicht bekannt.

Bromsäure, $HBrO_3$, ist ebenfalls im reinen Zustand nicht bekannt. Ihre Salze werden in derselben Weise wie die Chlorate dargestellt. Die Hauptreaktion, die man zu diesem Zwecke anwendet, besteht in der Einwirkung von Brom auf eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd:

$$3Br_2 + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O.$$

Die Bromate zerfallen in ganz ähnlicher Weise wie die Chlorate.

Die Existenz der Ueberbromsäure ist etwas zweifelhaft. Ein Beobachter behauptet sie durch Behandlung von Ueberchlorsäure mit Brom erhalten zu haben:

$$HClO_4 + Br = HBrO_4 + Cl.$$

Anderen ist es jedoch nicht gelungen, die Säure in dieser oder einer anderen Weise darzustellen.

Verbindung von Brom und Chlor. — Wenn Chlor in flüssiges Brom eingeleitet wird, so wird es in grosser Menge absorbiert. Wenn der Versuch bei niedriger Temperatur ausgeführt wird, so entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung BrCl. Ueber 10° zerfällt sie. Obgleich die Substanz sehr unbeständig ist, so haben wir doch keinen Grund, dieselbe als etwas anderes als eine chemische Verbindung zu betrachten. Es gibt viele chemische Verbindungen, die weniger beständig sind, als diese.

Jod, J. (A. G. 126.54).

Vorkommen. — Jod kommt, wie bereits gesagt wurde, in der Natur zusammen mit Chlor und Brom vor, aber in geringerer Menge, als diese. Die relative Menge, welche im Meereswasser enthalten ist, ist äusserst gering. Allein die Meerespflanzen assimilieren es und die Asche dieser Pflanzen enthalten eine beträchtliche Menge von Jodverbindungen. In geringer Menge kommt es auch in den Soda- und Salpeterlagern von Chile vor. In geringer Menge findet es sich ferner in Verbindung mit Silber, Blei und Quecksilber.

Darstellung. — Das Jod wird aus einem Jodid in derselben Weise dargestellt wie das Chlor aus einem Chlorid und das Brom aus einem Bromid, nemlich durch Behandlung eines Jodids mit Schwefelsäure und Mangandioxyd:

$$2KJ + MnO_2 + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + J_2.$$

Das Jod ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur fest, verwandelt sich aber leicht in Dampf. Wenn daher das erwähnte Gemisch erhitzt wird, so entweichen aus demselben Joddämpfe, die in einer geeigneten Vorlage verdichtet werden können.

Im grossen wird das Jod hauptsächlich aus Meerespflanzen gewonnen. An den Küsten von Schottland, Irland und Frankreich werden die Meeresalgen, welche durch Stürme an die Küste getrieben werden, gesammelt und verbrannt. Die organischen Substanzen werden so zerstört und die mineralischen oder erdigen Teile bleiben als Asche zurück. Diese Asche, der sogenannte *Kelp*, enthält 0.5 bis 2 Prozent Kaliumjodid. Früher wurden die getrockneten Algen in Gruben eingeäschert, in den letzten Jahren ist jedoch an verschiedenen Orten das Verfahren bedeutend verbessert und dadurch die Ausbeute an Kelp gesteigert worden.

In Schottland wird das Jod aus dem Kelp durch Schwefelsäure und Mangandioxyd ausgetrieben. In Frankreich da-

gegen wird das Jod durch Einleiten von Chlor in die jodhaltige Lösung ausgeschieden. Wenn zu wenig Chlor angewandt wird, so wird nicht alles Jod ausgeschieden, wenn zu viel angewandt wird, so entsteht eine Verbindung von Jod und Chlor oder durch die oxydierende Wirkung des Chlors auf das Jodid ein Jodat.

Das Jod, welches im Chilesalpeter, $NaNO_3$, vorkommt, ist in demselben als Natriumjodat, $NaJO_3$, und Natriumjodid, NaJ, in geringer Menge auch als Magnesiumjodid, MgJ_2, enthalten. Aus diesem Material wird jetzt eine beträchtliche Menge Jod gewonnen, und die auf diese Weise dem Prozess der Jodgewinnungen aus Algen erwachsene Konkurrenz hat die Veranlassung gegeben, das letztere Verfahren sorgfältig zu studieren und zu verbessern. Algen werden jetzt an verschiedenen Stellen des Ozeans, wo sie in grosser Menge wachsen, durch besondere Schiffe, die zu diesem Zweck ausgesandt werden, gesammelt.

Eigenschaften. — Jod ist ein krystallisierter fester Körper von grauschwarzer Farbe. Es verflüchtigt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt einige Grad über dem Siedepunkt des Wassers (107°) und siedet bei 180°. Der Dampf hat mit Luft vermischt eine violette, im reinen Zustand eine intensiv blaue Farbe. Bei Temperaturen, die ziemlich weit über dem Siedepunkt liegen, hat der Joddampf den Wert, welcher dem Molekulargewicht 254, d. h. dem doppelten Atomgewicht entspricht. Wenn die Temperatur gesteigert wird, so wird das spezifische Gewicht kleiner und schliesslich, bei einer sehr hohen Temperatur, wird es ungefähr halb so gross als bei niedrigeren Temperaturen. Man erklärt dies durch die Annahme, dass das Jodmolekül bei niedrigeren Temperaturen aus zwei Atomen besteht, dass aber bei steigender Temperatur die Moleküle nach und nach zerfallen, bis bei einer Temperatur, bei welcher das spezifische

Gewicht seinen niedrigsten Wert erreicht, der Joddampf aus freien Atomen besteht. Bei dieser Temperatur sind also Atom und Molekül identisch, und das spezifische Gewicht ist nur noch halb so gross als bei denjenigen Temperaturen, bei denen das Molekül aus zwei Atomen besteht.

Jod hat einen eigentümlichen starken Geruch. Es wirkt auf die Schleimhäute ein, aber weit weniger energisch als Chlor und Brom. Es färbt die Haut gelblichbraun und wirkt auf gewisse Anschwellungen absorbierend.

Jod löst sich in geringer Menge in Wasser, leicht in Alkohol, sowie in einer wässerigen Lösung von Kaliumjodid. Die alkoholische Lösung ist unter dem Namen Jodtinktur bekannt. Auch in Schwefelkohlenstoff, CS_2, und in Chloroform löst es sich. Diese Lösungen haben eine schöne tiefviolette Farbe.

Jod zeigt im allgemeinen dasselbe chemische Verhalten wie Chlor und Brom, nur wirkt es in fast allen Reaktionen weniger energisch als die beiden anderen Elemente. Es vereinigt sich direkt mit einer Anzahl von Elementen, z. B. mit Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Eisen, Quecksilber u. s. w. In Gegenwart von Wasser wirkt es ebenso wie Chlor und Brom oxydierend, nur schwächer als diese. Es oxydiert z. B. schweflige Säure, H_2SO_3, zu Schwefelsäure, H_2SO_4:

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Das Jod bildet auch Substitutionsprodukte, aber nicht so leicht wie Chlor und Brom. Dieselben werden in grossen Mengen dargestellt und finden namentlich in Fabrikation von Farbstoffen Anwendung.

Jod findet in der Fabrikation von Farbstoffen, in der Photographie und in der Medizin Anwendung. Eine Fabrik in Schottland fabriziert im Jahr durchschnittlich 60 Tonnen Jod.

Jodwasserstoff, HJ. — Reiner Jodwasserstoff lässt sich

nicht durch Behandlung eines Jodids mit Schwefelsäure darstellen, da die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Jod noch geringer ist als die Verwandtschaft desselben zum Brom. Der Wasserstoff des Jodwasserstoffs wirkt auf die Schwefelsäure ein und es finden je nach den Umständen, unter denen die Einwirkung stattfindet, die folgenden Reaktionen statt:

$$H_2SO_4 + 2HJ = 2H_2O + SO_2 + J_2;$$
$$H_2SO_4 + 6HJ = 4H_2O + S + 3J_2;$$
$$H_2SO_4 + 8HJ = 4H_2O + SH_2 + 4J_2.$$

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumjodid können daher ausser Jodwasserstoff und freiem Jod Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelwasserstoff entstehen.

Man stellt die Jodwasserstoffsäure nach demselben Verfahren dar wie die Bromwasserstoffsäure, d. h. durch Behandlung von Phosphor mit Jod und Wasser. Es finden genau dieselben Reaktionen statt wie bei der Darstellung des Bromwasserstoffs. Wahrscheinlich entsteht zuerst eine Verbindung von Jod und Phosphor, welche dann durch das Wasser zersetzt wird. Die Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$P + 3J = PJ_3;$$
$$PJ_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HJ.$$

Jodwasserstoff ist ebenso wie der Chlorwasserstoff und der Bromwasserstoff ein farbloses Gas, das sich auch, wie diese, in grosser Menge in Wasser löst und in Berührung mit der Luft dichte weisse Nebel bildet. Zum Sieden erhitzt, zeigt die Lösung dasselbe Verhalten wie die Lösungen von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff. Die Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Luftdruck siedet, enthält 57 Prozent Jodwasserstoff. Die Lösung des Gases in Wasser erleidet an der Luft eine Zersetzung, indem der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydiert und Jod ausgeschieden wird. Die Lösung nimmt infolge dieser Zersetzung eine braune Farbe an.

Wenn das Gas erhitzt wird, so fängt es bei 180° an sich zu zersetzen, und bei höheren Temperaturen geht diese Zersetzung sehr schnell vor sich. Das Gas zerfällt einfach in Wasserstoff und Jod. Weil die Jodwasserstoffsäure so leicht zerfällt, ist sie ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, und sie wird häufig benutzt, um anderen Verbindungen Sauerstoff zu entziehen. Ihre Einwirkung auf Schwefelsäure ist bereits erwähnt worden. Der Grund, weshalb sie so leicht reduzierend wirkt, ist der Umstand, dass der Wasserstoff mit einem geringen Aufwand von Energie getrennt wird, und dass sich der so getrennte Wasserstoff im Entstehungszustand oder, wie man annimmt, im atomistischen Zustand befindet.

Jodsäure, HJO_3. — Diese Säure entspricht in ihrer Zusammensetzung genau der Chlorsäure und der Bromsäure, unterscheidet sich aber von diesen dadurch, dass sie bedeutend beständiger ist. Sie kann durch Behandlung von Jod mit starken Oxydationsmitteln, z. B. konzentrierter Salpetersäure, dargestellt werden. Man erhält sie auch leicht durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Jod suspendiert ist. Es entstehen Chlorwasserstoff und Jodsäure:

$$J_2 + 3Cl_2 + 6H_2O = 2HJO_3 + 10HCl.$$

Die Reaktion ist wahrscheinlich etwas verwickelter als es nach dieser Gleichung erscheint. Es entsteht zunächst durch die Einwirkung von Chlor auf Jod eine Verbindung beider Elemente. Diese Verbindung, das Jodtrichlorid, wird dann durch Wasser zersetzt:

$$2JCl_3 + 3H_2O = 5HCl + HJO_3 + JCl.$$

Das bei dieser Reaktion entstehende Jodmonochlorid wird ebenfalls durch Wasser zersetzt, wodurch Jodsäure, Chlorwasserstoff und freies Jod entsteht:

$$10JCl + 6H_2O = 10HCl + 2HJO_3 + 4J_2.$$

Einerlei, ob sich diese Jodide bilden oder nicht, die eigent-

lich Ursache der Bildung von Jodsäure bei der Einwirkung von Chlor auf Jod in Gegenwart von Wasser ist das Oxydationsvermögen des Chlors und die Verwandtschaft des Jods zum Sauerstoff.

Wenn Jod in einem Alkali gelöst wird, so findet derselbe Vorgang statt wie bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf ein Hydroxyd, d. h. es entsteht ein Gemisch von Jodid und Jodat:

$$6KOH + 3J_2 = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Jodsäure ist eine krystallisierte feste Substanz. Wenn sie auf 170° erhitzt wird, so zerfällt sie in Wasser und Jodpentoxyd:

$$2HJO_3 = J_2O_5 + H_2O.$$

Die Salze der Jodsäure haben die allgemeine Formel MJO_3. Sie bildet jedoch auch Salze von der Formel $MH(JO_3)_2$ und $MH_2(JO_3)_3$. Sie gibt leicht ihren Sauerstoff ab und ist daher ein gutes Oxydationsmittel, ebenso wie die Jodwasserstoffsäure ein gutes Reduktionsmittel ist.

Jodpentoxyd oder Jodsäureanhydrid, J_2O_5. — Diese Verbindung entsteht, wie bereits gesagt wurde, wenn man Jodsäure auf 170° erwärmt. Es ist eine weisse feste Substanz, die sich leicht in Wasser löst, indem sie sich mit demselben zu Jodsäure vereinigt. Wenn sie erhitzt wird, zerfällt sie bei 300°. Diese Verbindung von Jod und Sauerstoff ist also, wie man sieht, viel beständiger als die Verbindungen von Chlor und Brom mit Sauerstoff. Es ist interessant zu beobachten, dass die Affinität zu Sauerstoff zunimmt, während die Affinität zu Wasserstoff abnimmt. Von den drei Elementen Chlor, Brom und Jod hat Chlor die stärkste Affinität für Wasserstoff und die schwächste für Sauerstoff, während Jod die stärkste Affinität für Sauerstoff und die schwächste für Wasserstoff hat. Wir werden sogleich sehen, dass Fluor, welches sich nicht mit Sauerstoff verbindet, für Wasserstoff eine noch stärkere Affinität hat wie Chlor.

Säureanhydride oder saure Oxyde. — Ein Oxyd, welches wie Jodpentoxyd eine Säure bildet, wenn es sich in Wasser löst, oder welches Salze bildet, wenn es mit basischen Hydroxyden behandelt wird, heisst ein *Säureanhydrid* oder ein saures Oxyd. Die Oxyde der basenbildenden Elemente bilden Basen, wenn sie sich in Wasser lösen, und werden daher *basische Oxyde* genannt. Beispiele von Säureanhydriden oder sauren Oxyden sind ausser dem Jodsäureanhydrid Schwefelsäureanhydrid, SO_3, Schwefligsäureanhydrid, SO_2, Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, Kohlensäureanhydrid, CO_2. Wenn diese Oxyde in Wasser gelöst werden, so bilden sie mit demselben Säuren:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4;$$
$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3;$$
$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3;$$
$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

Kieselsäureanhydrid, SiO_2, ist ein Beispiel eines Säureanhydrids, das sich nicht in Wasser löst, das aber Salze bildet, wenn es mit basischen Hydroxyden behandelt wird:

$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O.$$

Beispiele von basischen Oxyden, d. h. solchen Oxyden, die sich mit Wasser zu Basen vereinigen, sind Calciumoxyd, CaO, Kaliumoxyd, K_2O, Bariumoxyd, BaO. Dieselben vereinigen sich mit Wasser beziehungsweise zu Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, Kaliumhydroxyd, KOH, und Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$. Es gibt jedoch viele basische Oxyde, die sich nicht in Wasser lösen, die aber doch die Säuren neutralisieren und Salze bilden. Dies gilt z. B. vom Aluminiumoxyd, Al_2O_3. Bleioxyd, PbO, Manganoxyd, MnO, Kupferoxyd, CuO, u. s. w. Die betreffenden Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O;$$
$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O;$$

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O;$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

Ueberjodsäure Perjodsäure, H_5JO_6. — Diese Säure entspricht der Ueberchlorsäure. Die Salze derselben erhält man durch Oxydation von Jodaten oder durch Erhitzen von Jodaten, ebenso wie die Perchlorate durch Erhitzen von Chloraten. Die einfachste Art der Darstellung besteht darin, dass man in eine Lösung, welche Natriumhydroxyd und Natriumjodat enthält, Chlor einleitet. Es findet eine Reaktion statt, die wenigstens zum Teil durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$NaJO_3 + 3NaOH + Cl_2 = Na_2H_3JO_6 + 2NaCl.$$

Das Salz $Na_2H_3JO_6$ ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich daher aus der Lösung aus. Vermittelst des Natriumsalzes lässt sich leicht das Silbersalz, $Ag_2H_3JO_6$, darstellen, und wenn dieses Silbersalz mit Salpetersäure behandelt wird, so wird es in das einfachere Salz $AgJO_4$ verwandelt, welches ein Salz der einfacheren Säure HJO_4 ist:

$$2Ag_2H_3JO_6 + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + 4H_2O + 2AgJO_4.$$

Die Säure, wie sie sich aus ihren Lösungen ausscheidet, ist eine krystallisierte Substanz von der Zusammensetzung H_5JO_6. Wenn sie erhitzt wird, verliert sie Wasser und Sauerstoff und geht in Jodsäure über. Sie lässt sich jedoch nicht in eine Verbindung von der Zusammensetzung HJO_4 verwandeln, da der Austritt von Wasser stets von einem Austritt von Sauerstoff begleitet ist. Da die Ueberjodsäure leicht Sauerstoff abgibt, ist sie ebenso wie die Jodsäure ein gutes Oxydationsmittel.

Perjodate. — Die Ueberjodsäure bildet eine grosse Anzahl von Salzen, deren Zusammenhang unter sich und mit der Säure auf den ersten Blick nicht leicht zu erkennen ist. Es mag genügen, einige Beispiele dieser Salze anzuführen: KJO_4, Na_5JO_6, Ag_3JO_5, $Ag_4J_2O_9$, $Zn_4J_2O_{11}$.

Konstitution der Ueberjodsäure. — Die Zusammensetzung der komplizierten Salze der Ueberjodsäure lässt sich, wie es scheint, in keiner anderen Weise erklären, als durch die Annahme, dass sie sich von Säuren ableiten, die in naher Beziehung zu der hypothetischen Säure $J(OH)_7$ stehen. Es ist dies die sogenannte *normale Ueberjodsäure*. Dieselbe geht durch Verlust von Wasser in die gewöhnliche Form der Säure über:

$$J\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. = J\left\{\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Die Salze $Na_2H_3JO_6$, Na_5JO_6 und andere von derselben Art leiten sich von dieser Säure durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Metallatome ab. Man kann annehmen, dass die Säure von der Formel H_5JO_6 ebenfalls in Wasser und H_3JO_5 zerfällt:

$$J\left\{\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. = J\left\{\begin{matrix} O \\ O \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Das Salz Ag_3JO_5 und andere bekannte Salze leiten sich offenbar von dieser hypothetischen Säure H_3JO_5 ab. Endlich kann man annehmen, dass die Säure H_3JO_5 in HJO_4 und Wasser zerfällt:

$$J\left\{\begin{matrix} O \\ O \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. = J\left\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Salze wie KJO_4 leiten sich von dieser hypothetischen Säure

ab. Mit Hilfe der Annahme einer normalen Säure $J(OH)_7$ lässt sich daher die Existenz von Salzen, die sich von den Säuren H_5JO_6, H_3JO_5 und HJO_4 ableiten, in befriedigender Weise erklären. Kompliziertere Säuren können dadurch entstehen, dass aus zwei oder mehr als zwei Molekülen dieser einfacheren Säuren Wasser austritt. Wenn z. B. aus zwei Molekülen der Säure H_3JO_5 ein Molekül Wasser austreten würde, so würde eine Säure von der Formel $H_4J_2O_9$ entstehen. Durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen der Säure H_5JO_6 würde eine Säure von der Formel $H_8J_2O_{11}$ entstehen. Diese Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$2J\left\{\begin{matrix} O \\ O \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. = (HO)_2O_2J-O-JO_2(OH)_2 + H_2O;$$

$$2J\left\{\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. = (HO)_4OJ-O-JO(OH)_4 + H_2O.$$

Ein Salz von der Formel $Ag_4J_2O_9$ ist bekannt, ebenso ein Salz von der Formel $Zn_4J_2O_{11}$. Diese Salze entsprechen beziehungsweise den Säuren $H_4J_2O_9$ und $H_8J_2O_{11}$. In dem letzteren Falle sind die acht Wasserstoffatome der Säure durch vier zweiwertige Atome Zink ersetzt. Man kennt viele Salze, die noch kompliziertere Formeln haben, als die angeführten Beispiele. Sie lassen sich aber alle in befriedigender Weise durch die Annahme einer Säure $J(OH)_7$ erklären, in welcher das Jod siebenwertig ist. Die Existenz der Perjodate, die Leichtigkeit, mit welcher sich die Konstitution derselben in der angegebenen Weise erklären lässt, und die Unmöglichkeit, dieselbe mit der Annahme, dass das Jod ein-

wertig ist, zu erklären, sind Thatsachen, die sehr zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass das Jod in diesen Verbindungen siebenwertig ist.

Konstitution der Jodsäure und der Sauerstoffsäuren des Broms. — Die im vorhergehenden begründete Ansicht über die Konstitution der Ueberjodsäure macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Ueberchlorsäure eine ähnliche Konstitution besitzt. Es wurde bereits bei der Ueberchlorsäure erwähnt, dass dies die allgemein angenommene Ansicht über die Konstitution derselben ist. Betrachtet man die Jodsäure von einem ähnlichen Gesichtspunkt aus, so muss man annehmen, dass dieselbe von einer Säure $J(OH)_5$ abzuleiten ist, aus der sie durch Austritt von Wasser entsteht:

$$J(OH)_5 = JO_2(OH) + 2H_2O \text{ oder}$$

$$J\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases} = J\begin{cases} O \\ O \\ OH \end{cases} + 2H_2O.$$

Das Jod ist in beiden Säuren fünfwertig. Dies wird für die Säure $O_2J(OH)$ durch die Strukturformel

$$\begin{array}{c} O = J = O \\ | \\ OH \end{array}$$

ausgedrückt. Man nimmt ferner an, dass die entsprechende Verbindung des Broms dieselbe Konstitution besitzt wie die Jodverbindung.

Verbindungen des Jods mit Chlor. — Wenn Chlor über trockenes krystallisiertes Jod geleitet wird, so wird es absorbiert, und es entsteht eine Verbindung von der Formel JCl. Es ist eine dicke rötlichbraune, sehr flüchtige Flüssigkeit. Unter geeigneten Bedingungen bildet sie Krystalle. Das Jodchlorid wird, wie bereits bei Besprechung der Jodsäure erwähnt wurde, durch Wasser zersetzt. Die Produkte sind Jodsäure, Chlorwasserstoff und freies Jod.

Wenn das Ueberleiten von Chlor über Jod länger fortgesetzt wird, als zur Bildung der Verbindung JCl erforderlich ist, so entsteht Jodtrichlorid, JCl_3. Dasselbe ist eine krystallisierte Substanz von gelber Farbe. Wenn es erwärmt wird, so zerfällt es in Chlor und Jodmonochlorid. Wird es mit Wasser behandelt, so löst es sich zum Teil unzersetzt auf, zum Teil wird es zersetzt. Die Zersetzungsprodukte sind Jodsäure, Jodmonochlorid und Chlorwasserstoff.

Verbindung von Jod und Brom. — Es gibt nur eine Verbindung des Jods mit Brom. Dieselbe hat die Formel JBr. Sie ist eine krystallisierte Substanz, die durch direkte Vereinigung beider Elemente entsteht. Durch Wärme und durch Wasser wird sie zersetzt.

Fluor, F (A.G. 19.06).

Vorkommen. — Dieses Element kommt in der Natur in grosser Menge vor und ist weit verbreitet, findet sich aber stets nur in Verbindung mit anderen Elementen. Mit Calcium verbunden bildet es den *Flussspat (Calciumfluorid)*, CaF_2, mit Natrium und Aluminium verbunden den *Kryolith*, ein Mineral, welches in grosser Menge in Grönland vorkommt und dessen Zusammensetzung durch die Formel Na_3AlF_6 oder $AlF_3 . 3NaF$ ausgedrückt wird. Seinen Namen hat es vom Flussspat, und dieser selbst verdankt seinen Namen dem Umstand, dass er bei metallurgischen Prozessen als Flussmittel Anwendung findet. Wegen der ausserordentlich grossen Verwandtschaft des Fluors zu anderen Elementen waren alle Versuche, es zu isolieren, bis in die neueste Zeit vergeblich. Erst vor kurzem ist es gelungen, flüssige Fluorwasserstoffsäure in einem Platingefäss vermittelst eines starken elektrischen Stromes in ihre beiden Bestandteile zu zerlegen.

Eigenschaften. — Fluor ist bei gewöhnlicher Temperatur das wirksamste von allen Elementen. Es ist ein farb-

loses Gas und wirkt auf fast alle Substanzen ein. Es zerlegt das Wasser unter Bildung von Ozon und Fluorwasserstoff, es verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit Wasserstoff, mit Schwefel, Phosphor, Eisen, u. s. w. unter Entwickelung von Licht und Wärme. Auf Platin übt es keine Wirkung aus. Wegen der grossen Verwandtschaft des Fluors zu anderen Elementen ist es natürlich schwierig, dasselbe zu isolieren und aufzubewahren.

Fluorwasserstoff, HF. — Der Fluorwasserstoff, auch Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure genannt, wird durch Behandlung eines Fluorids mit Schwefelsäure dargestellt. Für Calciumfluorid oder Flussspat, den man gewöhnlich benutzt, wird die Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Die Reaktion muss in Platin- oder Bleigefässen vorgenommen werden, da Glas von der Säure angegriffen wird. In vollkommen wasserfreiem Zustand erhält man den Fluorwasserstoff durch Erhitzen des reinen trockenen Salzes KHF_2, des sogenannten sauren Kaliumfluorids. Er ist eine Flüssigkeit, die bei 19.4° siedet und selbst bei sehr niedrigen Temperaturen nicht erstarrt. Die reine trockene Säure im flüssigen Zustand greift Glas nicht an. Sie löst die säurebildenden Elemente nicht, dagegen löst sie die meisten basenbildenden Elemente unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Fluoriden. Das Gas greift die Haut an, indem es Anschwellungen und heftige Schmerzen erzeugt. Eingeatmet wirkt es tötlich. Die Säure muss in Platin- oder Kautschukgefässen aufbewahrt werden. Im feuchten Zustand greift sie Glas an, verwandelt Silicium in Siliciumfluorid, SiF_4, und die Metalle in die Fluoride. Bei der Lösung eines Silikats von der Formel $CaSiO_3$ würde der folgende Vorgang stattfinden:

$$CaSiO_3 + 6HF = CaF_2 + SiF_4 + 3H_2O.$$

Siliciumfluorid ist ein Gas und Calciumfluorid ist in Säuren

löslich. Calciumsilikat, welches in Wasser unlöslich ist, wird also durch Flusssäure in eine lösliche Verbindung verwandelt. Ebenso wird Glas, welches eine ähnliche Zusammensetzung wie Calciumsilikat hat, durch Flusssäure löslich gemacht oder, wie man gewöhnlich sagt, von Flusssäure gelöst.

Wenn eine wässerige Lösung von Fluorwasserstoff gekocht wird, so destilliert dieselbe bei 120° über, und das Destillat enthält 36 bis 38 Prozent Säure.

Die Flusssäure wird zum Aetzen von Glas, namentlich zur Herstellung von Teilungen auf Thermometern und anderen Glasinstrumenten angewendet. Das Glas wird mit einer dünnen Schicht Wachs oder Paraffin überzogen, und diejenigen Stellen des Glases, welche geätzt werden sollen, werden durch Entfernung des Ueberzuges freigelegt. Die bedeckten Teile des Glases werden von der Säure nicht angegriffen, während die nicht bedeckten Teile angegriffen werden. Die Lösung der Flusssäure in Wasser wird in den chemischen Fabriken dargestellt und in Kautschukflaschen in den Handel gebracht.

Das spezifische Gewicht des gasförmigen Fluorwasserstoffs bei ungefähr 100° führt zu dem der Formel HF entsprechenden Molekulargewicht, wenn das Atomgewicht des Fluors 19 ist. Bei ungefähr 30° entspricht das Molekulargewicht der Formel H_2F_2. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch dem Chlorwasserstoff bei Temperaturen, die sehr weit unter der gewöhnlichen Temperatur liegen, die Formel H_2Cl_2 zukommt.

Konstitution des Fluorwasserstoffs und der Fluoride. — Der Fluorwasserstoff bildet zwei Reihen von Salzen, die den beiden allgemeinen Formeln MHF_2 und M_2F_2 oder MF entsprechen. Die ersteren, zu denen z. B. KHF_2 gehört, nennt man saure Fluoride, die letzteren einfach Fluoride. Die Fluoride werden gewöhnlich durch die allgemeine For-

mel MF bezeichnet, obgleich die verdoppelte Formel wahrscheinlich richtiger ist. Wir werden später sehen, dass das Fluor eine grosse Anzahl von sogenannten Doppelsalzen oder Doppelfluoriden bildet, die nicht gut anders als durch die Annahme einer Säure H_2F_2 zu erklären sind. Der erwähnte Kryolith z. B. wird ein Doppelfluorid genannt, und seine Zusammensetzung wird gewöhnlich durch die Formel $AlF_3 . 3NaF$ bezeichnet, welche einfach ausdrückt, dass ein Molekül Aluminiumflorid in irgend einer Weise mit drei Molekülen Natriumfluorid verbunden ist. Eine bestimmte Ansicht über die Konstitution der Verbindung kann man sich aber nicht leicht bilden, ohne anzunehmen, dass das Fluor mehr als einwertig ist. Wenn der Fluorwasserstoff die Formel H_2F_2 hat, so entspricht die Konstitution der Verbindung wahrscheinlich der Formel H—F—F—H oder vielleicht auch der Formel H—F=F—H. In der einen Formel ist das Fluor als zweiwertig, in der anderen als dreiwertig angenommen. Wir sind jedoch nicht imstande, zu entscheiden, welche dieser beiden Annahmen die richtige ist. Man beobachtet aber, dass, wenn ein Element verschiedene Valenzen besitzt, dieselben entweder durch verschiedene auf einander folgende ungerade oder durch gerade Zahlen ausgedrückt werden. So tritt das Chlor in den Sauerstoffverbindungen mit verschiedenen Valenzen auf, die den Zahlen 1, 3, 5, 7 entsprechen. In ähnlicher Weise entsprechen die verschiedenen Valenzen des Schwefels den Zahlen 2, 4, 6 u. s. w. Aus diesem Grunde ist vielleicht die Annahme, dass das Fluor im Fluorwasserstoff dreiwertig ist, der einfacheren Ansicht, dass es zweiwertig ist, vorzuziehen. Wenn aber die Konstitution des Fluorwasserstoffs durch die Formel H—F=F—H ausgedrückt werden muss, dann ist die Bildung der sogenannten Doppelfluoride nicht schwer zu verstehen. Das oben erwähnte Doppelfluorid, der Kryolith, hat wahrschein-

lich die durch die Formel $Al\left\langle\begin{array}{l} F=F-Na \\ F=F-Na \\ F=F-Na \end{array}\right.$ ausgedrückte Konstitution. Eine ähnliche Konstitution muss dann auch den anderen Doppelfluoriden zugeschrieben werden.

Verbindung von Fluor mit Jod. — Die einzige Verbindung, welche das Fluor mit den Gliedern der Chlorgruppe bildet, ist das Jodpentafluorid, JF_5. Es ist eine Flüssigkeit, die man durch Behandlung von Silberfluorid, AgF, mit Jod erhält. Wasser zersetzt dieselbe unter Bildung von Jodsäure:

$$JF_5 + 3H_2O = 5HF + HJO_3.$$

Wenn man die Verbindungen betrachtet, welche die Halogene unter einander bilden, so bemerkt man, dass sich Jod mit Brom zu JBr, mit Chlor zu JCl_3 und mit Fluor zu JF_5 verbindet. Das Jod ist also gegen Brom einwertig, gegen Chlor dreiwertig und gegen Fluor fünfwertig. Je weiter das Element in der Reihe vom Jod entfernt ist, desto grösser ist die Valenz des Jods für es.

Tabellarische Uebersicht

über die Verbindungen der Glieder der Chlorgruppe mit Wasserstoff, mit Wasserstoff und Sauerstoff und untereinander.

Verbindungen mit Wasserstoff.

$HF(H_2F_2)$	HCl	HBr	HJ.

Verbindungen mit Sauerstoff.

—	Cl_2O	—	—
—	Cl_2O_3	—	—
—	ClO_2	—	—
—	—	—	J_2O_5.

Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff.

—	HClO	HBrO	—
—	$HClO_2$	—	—
—	$HClO_3$	$HBrO_3$	HJO_3
—	$HClO_4$	—	$HJO_4(H_5JO_6)$.

Verbindungen unter einander.

—	—	ClBr	JCl, JBr
—	—	—	JCl_3, JF_5.

Relative Verwandtschaften der Elemente der Chlorgruppe. — Die Verschiedenheit der Verwandtschaft dieser Elemente, auf die bereits hingewiesen wurde, macht sich bei sehr vielen Reaktionen bemerklich. Aus den Jodiden wird das Jod durch Chlor und Brom und aus den Bromiden das Brom durch Chlor ausgeschieden. Wenn man auf eine Lösung, die ein Bromid und ein Jodid enthält, Chlor einwirken lässt, so wird zuerst das Jod ausgeschieden und das entsprechende Chlorid gebildet, z. B.

$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2.$$

Wenn diese Reaktion beendet ist, wirkt das Chlor auf das Wasser ein, zersetzt dasselbe und oxydiert das Jod zu Jodsäure. Die Lösung ist dann farblos. Wenn alles Jod in Jodsäure verwandelt ist, wird das Brom ausgeschieden und die Lösung nimmt eine gelblichrote Farbe an. Ferner gibt es, wie wir sehen werden, einige Oxydationsmittel, die die Jodide, aber nicht die Chloride und die Bromide zersetzen, und andere, die die Chloride zersetzen, aber nicht die Bromide und Jodide.

Familie VII, Gruppe A. Mangan.

Ein Element, das Mangan, gehört zu derselben Familie wie die im vorhergehenden betrachteten Elemente und hat auch in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit demselben. In anderer Hinsicht unterscheidet es sich aber von ihnen sehr wesentlich. Das Mangan ist eins von denjenigen Elementen, die zugleich säurebildend und basenbildend sind. Einige seiner Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff sind Säuren, andere dagegen sind Basen. Es ist wünschenswert, dass dieses Element, soweit es mit den Gliedern der Chlorgruppe übereinstimmt, an dieser Stelle kurz besprochen wird. An-

dererseits wird es ausführlich in Zusammenhang mit denjenigen basenbildenden Elementen behandelt werden, mit denen es am meisten übereinstimmt. Zu diesen Elementen gehört z. B. das Eisen.

Mangan kommt in der Natur hauptsächlich in Form von Pyrolusit oder Mangandioxyd, MnO_2, vor. Es bildet mit Sauerstoff die folgenden Verbindungen: MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2 und Mn_2O_7. Wenn eine Manganverbindung in Gegenwart eines Alkalis der Einwirkung von kräftigen Oxydationsmitteln ausgesetzt wird, so entsteht das Alkalisalz der *Mangansäure*, H_2MnO_4, die in ihrer Zusammensetzung mit der Schwefelsäure übereinstimmt. Wenn das so dargestellte Salz der Mangansäure in Wasser gelöst wird, so erleidet es eine teilweise Zersetzung, die durch Kochen der Lösung oder durch Einleiten von Kohlendioxyd vollendet werden kann. Die Mangansäure wird in *Uebermangansäure* oder *Permangansäure*, $HMnO_4$, verwandelt:

$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O, \text{ oder}$$
$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH.$$

Uebermangansäure, $HMnO_4$, ist eine Verbindung, die in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit der Ueberchlorsäure hat. In wässeriger Lösung erhält man die Säure durch Zersetzung gewisser Salze derselben, aber sie zerfällt, wie die Ueberchlorsäure, sehr leicht. Da sie ihren Sauerstoff leicht abgibt, ist sie ein gutes Oxydationsmittel und sie findet als solches in den Laboratorien Anwendung. Sie wird in Gestalt ihres Kaliumsalzes, des *Kaliumpermanganats*, $KMnO_4$, angewandt. Auf dieses Salz werden wir später ausführlicher zurückkommen. Hier sollen nur einige Thatsachen angeführt werden, aus denen hervorgeht, wie sich die Ueberchlorsäure und die Uebermangansäure in ihrem chemischen Verhalten unterscheiden. Um das Verhalten der Uebermangansäure und des Kaliumpermanganats zu verstehen, muss man sich erinnern, dass das Mangan in Gegenwart von

starken Säuren die Rolle eines basenbildenden Elements spielt und mit den Säuren Salze bildet. So bildet das Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure Kaliumchlorid, Manganochlorid und Sauerstoff, wenn irgend eine Substanz gegenwärtig ist, die Sauerstoff aufzunehmen vermag. In den Salzen, in denen das Mangan als basisches Metall enthalten ist, ist es gewöhnlich zweiwertig. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es, wie wir bereits wissen, das Chlorid $MnCl_2$. Wenn nun Kaliumpermanganat mit Salzsäure behandelt wird, so zerfällt es in folgender Weise:

$$2KMnO_4 + 6HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 3H_2O + 5O.$$

Mit Schwefelsäure findet die folgende Reaktion statt:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O.$$

Die Ueberchlorsäure kann natürlich ein entsprechendes Verhalten nicht zeigen, weil das Chlor nicht den Wasserstoff von Säuren zu ersetzen und Salze zu bilden vermag.

Das Mangan bildet ausser der Uebermangansäure noch einige andere Säuren, die aber nur eine geringe oder gar keine Aehnlichkeit mit Chlorverbindungen haben. Dieselben sollen daher erst später zusammen mit den anderen Manganverbindungen behandelt werden. Der Hauptpunkt, welcher an dieser Stelle hervorgehoben zu werden verdient, ist der, dass das Mangan in seiner höchsten Sauerstoffverbindung sich mit dem Chlor vergleichen lässt, während es in den meisten übrigen Verbindungen durchaus keine Aehnlichkeit mit Chlor erkennen lässt. Das *Manganheptoxyd*, Mn_2O_7, ist das Anhydrid der Uebermangansäure. Es vereinigt sich mit Wasser zu Uebermangansäure:

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4.$$

Man erhält es durch Behandlung von Kaliumpermanganat mit höchst konzentrierter Schwefelsäure:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O.$$

Es ist äusserst unbeständig und gibt seinen Sauerstoff sehr leicht ab. In Berührung mit organischen Substanzen oder

anderen Verbindungen, die Sauerstoff aufzunehmen vermögen, zerfällt es so schnell, dass es häufig Explosionen erzeugt. Es ist bemerkenswert, dass es das einzige Oxyd der Familie VII ist, in welchem ein Element siebenwertig auftritt.

Die Analogie der Uebermangansäure mit der Ueberjodsäure und der Ueberchlorsäure macht es wahrscheinlich, dass die Konstitution der Uebermangansäure der Formel

$$\begin{array}{c} \phantom{O = {}}O \\ \phantom{O = {}}\| \\ O = Mn—O—H \\ \phantom{O = {}}\| \\ \phantom{O = {}}O \end{array}$$

entspricht, in welcher das Mangan siebenwertig ist.

DREIZEHNTES KAPITEL.

Die Elemente der Familie V, Gruppe B: Schwefel. Selen. Tellur.

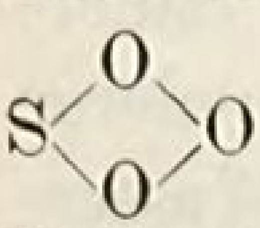
Einleitung. — Die Elemente dieser Gruppe stehen zum Sauerstoff in einer ähnlichen Beziehung, wie die Elemente der Gruppe B, Familie VII zum Fluor. Die drei Elemente Schwefel, Selen und Tellur haben unter einander eine ebenso grosse Aehnlichkeit wie die drei Elemente Chlor, Brom und Jod unter sich. Ihre Verbindungen haben im allgemeinen Aehnlichkeit mit den Sauerstoffverbindungen, und doch bilden sie sehr charakteristische Verbindungen mit dem Sauerstoff, während der Sauerstoff keine entsprechenden Verbindungen mit einem dieser Elemente bildet. Jod bildet mit Fluor eine Verbindung von der Formel JF_5, dagegen bildet Fluor nicht mit Jod eine Verbindung von der Formel FJ_5. Ebenso bilden Schwefel, Selen und Tellur mit Sauerstoff die Verbindungen SO_3, SeO_3 und TeO_3, dagegen bildet der Sauerstoff keine entsprechenden Verbindungen mit diesen anderen Elementen. Die Elemente dieser Gruppe sind gegen Wasserstoff zweiwertig, wie aus den Formeln H_2O, H_2S, H_2Se und H_2Te ersichtlich ist. Sauerstoff und Schwefel bilden noch andere Verbindungen mit Wasserstoff, Wasserstoffdioxyd, H_2O_2, und Wasserstoffdisulfid, H_2S_2, allein wahrscheinlich ist der Sauerstoff und der Schwefel in diesen Verbindungen ebenso wie in den beständigen Verbindungen zweiwertig (s. Wasserstoffdioxyd). Die Wasserstoffvalenz scheint konstant zu sein. Dagegen sind die Elemente dieser Gruppe gegen Sauerstoff zweiwertig bis sechswertig. Sauerstoff ist gegen

die Elemente der Chlorgruppe höchstens zweiwertig, wie z. B. in der Verbindung OCl_2. Schwefel bildet mit Chlor die Verbindungen S_2Cl_2 und SCl_2, die den Wasserstoffverbindungen H_2S_2 und H_2S entsprechen. In beiden ist der Schwefel wahrscheinlich zweiwertig. Er bildet mit Chlor auch die Verbindung SCl_4, in welcher er vierwertig ist. Mit Jod bildet er die Verbindung SJ_6, in welcher er sechswertig ist. Selen und Tellur bilden ähnliche Verbindungen wie der Schwefel und die Beständigkeit der Verbindungen von Gliedern der Schwefelgruppe mit Gliedern der Chlorgruppe wächst im allgemeinen in der Reihenfolge Schwefel, Selen, Tellur. Von Verbindungen, in denen die Elemente dieser Gruppe gegen Glieder der Chlorgruppe sechswertig sind, ist nur eine einzige, nämlich die Verbindung SJ_6, bekannt.

Gegen Sauerstoff sind die drei Elemente der Schwefelgruppe vierwertig und sechswertig, wie die Formeln SO_2, SeO_2, TeO_2 und SO_3, SeO_3, TeO_3 erkennen lassen. In diesen Sauerstoffverbindungen können allerdings die Elemente zweiwertig sein. Schwefeldioxyd kann z. B. durch die Formel



bezeichnet werden, in welcher sowohl der Sauerstoff, als auch der Schwefel als zweiwertig bezeichnet sind. In ähnlicher Weise lässt sich das Trioxyd durch die Formel



ausdrücken. Die Existenz der Verbindungen SCl_4, $SeCl_4$ und SJ_6 lassen sich aber nicht durch die Annahme erklären, dass der Schwefel zweiwertig ist. Die einfachste Annahme, durch welche sich alle Verbindungen erklären lassen, ist die, dass die Glieder der Schwefelgruppe im allgemeinen gegen Wasserstoff zweiwertig, gegen die Glieder der Chlorgruppe zweiwertig, vierwertig und ausnahmsweise sechswertig, gegen Sauerstoff vierwertig und sechswertig sind. Gegen Hydroxyl scheinen die Glieder der Schwefelgruppe vierwertig und sechswertig zu sein. Vierwertig

ist z. B. der Schwefel in der unterschwefligen Säure, H_2SO_2, deren Konstitution wahrscheinlich durch die Formel

$$\begin{array}{l} \;\;\,H \\ \;\;\;| \\ O{=}S{-}O{-}H \end{array}$$

ausgedrückt wird und sechswertig in der schwefligen Säure, H_2SO_3 oder

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ H{-}S{-}O{-}H \\ \| \\ O \end{array}$$

sowie in der sogenannten normalen Schwefelsäure, $S(OH)_6$, und in der gewöhnlichen Schwefelsäure H_2SO_4 oder

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ H{-}O{-}S{-}O{-}H. \\ \| \\ O \end{array}$$

Von den drei Elementen dieser Gruppe ist der Schwefel das in der Natur am häufigsten, Tellur das am seltensten vorkommende. Ebenso wie das Brom häufig gemeinsam mit Chlor vorkommt, so kommt das Selen häufig in Gesellschaft des Schwefels vor, aber stets in viel geringerer Menge als dieser. Tellur kommt in verhältnismässig sehr geringer Menge vor und zwar häufig in Verbindung mit edlen Metallen wie Gold und Silber. In grossen Mengen findet sich der Schwefel *gediegen*, d. h. im freien Zustand. Selen und Tellur kommen nur in sehr geringen Mengen gediegen vor.

Schwefel, S (A.G. 31.98).

Vorkommen. — Die Hauptlager von gediegenem Schwefel finden sich in Sizilien, Italien und Spanien. Auch in Kalifornien findet sich ein ziemlich bedeutendes Lager. Der Schwefel findet sich im allgemeinen in der Nähe von Vulkanen. Der Schwefel kommt ferner mit Wasserstoff verbunden vor. Diese Verbindung, der Schwefelwasserstoff, H_2S, entströmt in vulkanischen Gegenden der Erde und kommt in manchen Wassern, den sogenannten »Schwefelwassern«

gelöst vor. Auch das Oxyd SO_2 kommt in vulkanischen Gasen vor. Sehr verbreitet sind die Verbindungen des Schwefels mit Metallen, z. B. Eisen, Kupfer, Blei und Zink. Derartige Verbindungen sind z. B. der Eisenkies oder Schwefelkies, FeS_2, der Kupferkies $CuFeS_2$, der Bleiglanz, PbS, und die Zinkblende, ZnS. Auch einige Sulfate kommen in grosser Menge und weit verbreitet in der Natur vor, z. B. Gips oder Calciumsulfat, $CaSO_4 + 2H_2O$, Bariumsulfat oder Schwerspat, $BaSO_4$, Bleisulfat, $PbSO_4$. Endlich kommt der Schwefel in manchen Tier- und Pflanzenstoffen mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff verbunden vor.

Gewinnung des Schwefels aus seinen Erzen. — Bei weitem die grösste Menge des Schwefels, welcher in den Handel kommt, stammt aus Sizilien, wo zwischen 200 und 300 Schwefelbergwerke betrieben werden. Der Schwefel, wie er in den Bergwerken gewonnen wird, ist mit erdartigen Substanzen vermischt, von denen er getrennt werden muss. Zu diesem Zwecke wird das Erz zu Haufen aufgeschichtet, die von senkrechten Luftkanälen durchzogen sind. Die Haufen werden mit ausgebranntem Erz bedeckt, um den Zutritt der Luft zu beschränken, und dann angezündet. Ein Teil des Schwefels verbrennt und durch die auf diese Weise erzeugte Hitze wird der Rest des Schwefels geschmolzen. Der geschmolzene Schwefel sammelt sich auf dem Boden an und wird von Zeit zu Zeit durch eine geeignete Vorrichtung abgelassen. Wenn der Erzhaufen nicht bedeckt würde, so würde der Schwefel vollständig zu Schwefeldioxyd verbrennen. Der auf diese Weise gewonnene »Rohschwefel« wird durch Destillation raffiniert und dieser raffinierte Schwefel ist es, der unter den Bezeichnungen »Stangenschwefel« oder »Schwefelblumen« in den Handel kommt.

Die Destillation wird in eisernen Retorten ausgeführt, die mit einer grossen gemauerten Kammer in Verbindung stehen. Wenn der Schwefeldampf in die kalte Verdichtungs-

kammer eintritt, so wird er plötzlich abgekühlt und fällt in Gestalt eines feinen Pulvers nieder. Dies Pulver kommt unter dem Namen „Schwefelblumen“ in den Handel. Sobald sich aber die Kammer bei fortgesetzter Destillation genügend erwärmt hat, verdichtet sich der Schwefeldampf zu einer Flüssigkeit, die sich am Boden der Kammer ansammelt. Man lässt denselben in schwach konische hölzerne Formen ab, in denen er zu dem sogenannten „Stangenschwefel“ erstarrt.

Geringere Mengen von Schwefel werden durch Erhitzen von Eisenkies in geschlossenen Gefässen gewonnen. Der Eisenkies erleidet in der Hitze eine ganz ähnliche Veränderung wie das Mangandioxyd. Dieses zerfällt in Mn_3O_4 und freien Sauerstoff, während der Eisenkies in Fe_3S_4 und freien Schwefel zerfällt:

$$3FeS_2 = Fe_3S_4 + S_2;$$
$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Eigenschaften. — Der Schwefel ist eine gelbe spröde Substanz, die bei —50° fast farblos ist. Er schmilzt bei 111° und bildet eine dünne strohfarbige Flüssigkeit. Wenn diese Flüssigkeit auf eine höhere Temperatur erhitzt wird, so wird sie immer dunkler und zähflüssiger, und bei 200° bis 250° ist sie so zähe, dass man das Gefäss, in welchem sie enthalten ist, umkehren kann, ohne dass sie ausfliesst. Bei 440° siedet sie und verwandelt sich in einen bräunlichgelben Dampf. Wenn geschmolzener Schwefel erstarrt, oder wenn sich gelöster Schwefel aus der Lösung ausscheidet, so nimmt er Krystallform an. Die aus geschmolzenem Schwefel entstehenden Krystalle sind jedoch von der aus einer Lösung ausgeschiedenen ganz verschieden. Die letzteren gehören dem rhombischen System an. Dieselben Formen, Oktaëder mit rhombischer Basis, beobachtet man auch am natürlichen Schwefel. Die Krystalle, welche sich aus geschmolzenem Schwefel bilden, sind honiggelbe Nadeln. Wenn man diese

Nadeln genau untersucht, so findet man, dass die Flächen ganz andere Winkel mit einander bilden, als die Flächen der Oktaëder und dass sie zu einem ganz anderen Krystallsystem, dem monoklinen, gehören.

Die rhombischen Krystalle des Schwefels erhält man, wenn man Stangenschwefel in Schwefelkohlenstoff löst und das Lösungsmittel verdunsten lässt. Sobald die Flüssigkeit genügend verdunstet ist, scheidet sich der Schwefel je nach Umständen in grösseren oder kleineren Krystallen aus. Vergleicht man diese Krystalle mit natürlichen Krystallen, so findet man, dass sie identische oder sehr ähnliche Formen haben. Die Bildung der nadelförmigen oder monoklinen Krystalle lässt sich dadurch zeigen, dass man eine grössere Menge Schwefel, etwa ein Pfund, in einem hessischen Tiegel schmilzt und die flüssige Masse langsam erkalten lässt. Wenn sich auf der Oberfläche eine dünne Kruste gebildet hat, stösst man dieselbe durch und giesst den Rest des flüssigen Schwefels aus. Das Innere des Tiegels ist dann mit langen, dunkelgelben, glänzenden nadelförmigen Krystallen bekleidet, die von dem aus Schwefelkohlenstoff ausgeschiedenen Krystallen wesentlich verschieden sind. Wenn diese monoklinen Nadeln sich selbst überlassen werden, so erleiden sie nach und nach eine Verwandlung. Sie verlieren ihren Glanz und nehmen eine hellere Farbe an. Wenn man sie jetzt genau untersucht, so findet man, dass sie aus kleinen Kryställchen bestehen, die in ihrer Form mit den natürlichen Krystallen übereinstimmen. Die Anordnung der Massenteilchen in den monoklinen Krystallen ist daher keine beständige. Die Umwandlung ist von einer beträchtlichen Wärmeentwickelung begleitet.

Substanzen, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisieren, heissen *dimorph*. Man beobachtet diese Erscheinung nicht selten bei chemischen Verbindungen. Auch der Kohlenstoff z. B. krystallisiert in zwei verschiedenen Formen.

Der Unterschied zwischen den beiden Varietäten des Schwefels erinnert an den Unterschied zwischen den beiden Arten des Sauerstoffs. Es ist zweifelhaft, ob der Unterschied in beiden Fällen in derselben Weise zu erklären ist. Wahrscheinlich hat die Verschiedenheit der beiden Arten des Schwefels ihren Grund nicht in einer verschiedenen Anordnung der Atome im Molekül, sondern in einer verschiedenen Anordnung der Moleküle in den Krystallen. In ihren chemischen Eigenschaften stimmen beide Arten überein. Dies würde schwerlich der Fall sein, wenn die Anzahl der Atome im Molekül in den beiden Fällen eine verschiedene wäre.

Der Schwefel kommt noch in einem dritten Zustand, dem amorphen, d. h. nicht krystallisierten vor. Wenn geschmolzener Schwefel schnell unter Wasser abgekühlt wird, so bleibt er einige Zeit weich und teigartig, und solange er sich in diesem Zustand befindet, ist er amorph. Nach und nach wird er wieder hart und spröde.

Wenn der Schwefel aus gewissen, in Wasser gelösten Substanzen auzgeschieden wird, so befindet er sich in einem sehr fein verteilten Zustand und erteilt der Flüssigkeit ein milchartiges Ansehen. Eine derartige Flüssigkeit erhält man z. B., wenn man eine Lösung von Natriumthiosulfat oder Natriumhyposulfit, wie es häufig genannt wird, mit Salzsäure versetzt. Dieses Salz hat die Formel $Na_2S_2O_3$, und es findet auf Zusatz der Säure die folgende Reaktion statt:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl;$$
$$H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S.$$

Gewisse Varietäten des Schwefels, z. B. die natürlichen Krystalle und die aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff ausgeschiedenen Krystalle lösen sich in Schwefelkohlenstoff vollständig auf. Dagegen lösen sich die sogenannten Schwefelblumen nur zum Teil in Schwefelkohlenstoff. Es gibt daher zwei verschiedene Formen des Schwefels, eine *lösliche* und eine *unlösliche*. Die Ursache dieses verschiedenen Ver-

haltens gegen Schwefelkohlenstoff ist nicht bekannt. Stangenschwefel ist grösstenteils löslich, während die Schwefelblumen oft ziemlich viel von der unlöslichen Varietät enthalten. Schwefel ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Der Schwefel ist ein viel weniger aktives Element, als die Glieder der Chlorgruppe und als Sauerstoff. Im allgemeinen zeigt er aber ein ähnliches Verhalten wie der Sauerstoff. Er verbindet sich direkt, wenn auch nicht leicht, mit Wasserstoff. Mit den meisten Metallen vereinigt er sich leicht und bildet mit ihnen die den Oxyden entsprechenden sogenannten *Sulfide*. Erwärmt man ihn z. B. zusammen mit Eisen, Kupfer oder Blei, so vereinigt er sich mit diesen Metallen unter Entwickelung von Wärme und Licht. Durch sein Vermögen, sich mit Sauerstoff zu verbinden, unterscheidet er sich wesentlich vom Sauerstoff selbst und von den Gliedern der Chlorgruppe. Wenn er in Luft oder Sauerstoff auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so verbrennt er zu Schwefeldioxyd, SO_2. Unter gewissen Bedingungen, die später beschrieben werden sollen, vereinigt er sich mit mehr Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd, SO_3. Er verbindet sich ferner mit fast allen säurebildenden Elementen, wenn er in Berührung mit denselben auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird. Seine Verwandtschaft zu den meisten übrigen Elementen ist geringer als die des Sauerstoffs. Seine Verbindung mit Wasserstoff zerfällt z. B. bedeutend leichter in ihre Bestandteile als Wasser. Wenn man ferner die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, die sogenannten Sulfide, unter Luftzutritt erhitzt, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, ebenso wie das Brom eines Bromids durch Chlor ersetzt wird. Beide Vorgänge sind allerdings dadurch verschieden, dass der Schwefel eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, wodurch die Zersetzung der Sulfide durch Einwirkung des Sauerstoffs erleichtert wird.

Durch Behandlung mit starken Oxydationsmitteln wird der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Die Einwirkung konzentrierter Salpetersäure wird z. B. durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2HNO_3 + S = H_2SO_4 + 2NO.$$

Die Einwirkung des Schwefels auf die sogenannten ätzenden Alkalien hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf diese Verbindungen. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kaliumhydroxyd entsteht, wie man sich erinnern wird, Kaliumchlorid und ausserdem je nach Temperatur und Konzentration der Lösung Kaliumchlorat oder Kaliumhypochlorit. Wenn Schwefel auf Natriumhydroxyd einwirkt, so entsteht Natriumsulfid. Ein Teil des bei diesem Vorgang frei werdenden Sauerstoffs verbindet sich mit einem Teil des Sulfids. Es finden die folgenden Reaktionen statt:

$$(1)\quad 2NaOH + S = Na_2S + H_2O + O;$$

$$(2)\quad Na_2S + 4S + Na_2S_5;$$

$$(3)\quad Na_2S + S + 3O = Na_2S_2O_3.$$

Diese Reaktionen lassen sich in folgender Weise durch eine einzige Gleichung ausdrücken:

$$6NaOH + 12S = 2Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O.$$

Diese Reaktion stimmt im allgemeinen mit derjenigen überein, welche stattfindet, wenn Chlor auf Natriumhydroxyd einwirkt, sie unterscheidet sich von dieser nur durch den Umstand, dass Natriumsulfid, Na_2S, Schwefel, sowie Schwefel und Sauerstoff aufzunehmen vermag.

Dass sich das spezifische Gewicht des Schwefeldampfes mit der Temperatur ändert, wurde bereits früher erwähnt. Aus den verschiedenen Werten des spezifischen Gewichts ergibt sich, dass das Schwefelmolekül bei Temperaturen, die nicht weit über dem Siedepunkt liegen, aus sechs Atomen, bei einer Temperatur von 800° und darüber aus zwei Atomen besteht. Dies lässt vermuten, dass das Molekül des

festen Schwefels aus noch mehr als sechs Atomen besteht. Wir haben jedoch kein Mittel, diese Vermutung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Anwendung des Schwefels. — Ungeheure Mengen Schwefel werden zur Fabrikation von Schwefelsäure und Schiesspulver verbraucht. Auch in der Feuerwerkerei findet er Anwendung. Schwefeldioxyd, welches beim Verbrennen des Schwefels entsteht, dient zum Bleichen von Wolle, Seide, Stroh u. s. w. Wenn Kautschuk mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung innig vermischt wird, so wird es in sogenanntes vulkanisiertes Kautschuk verwandelt.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Die Hauptverbindung des Schwefels mit Wasserstoff ist dem Wasser analog zusammengesetzt. Diese Verbindung ist das Wasserstoffsulfid oder der Schwefelwasserstoff. Die Formel derselben ist H_2S. Ausser dieser gibt es mindestens noch eine Verbindung der beiden Elemente, die mehr Schwefel enthält und deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel H_2S_2 entspricht. Man hat ferner Grund zu der Annahme, dass noch kompliziertere Verbindungen beider Elemente existieren. Dieselben sind jedoch so unbeständig, dass es unmöglich ist, sie zu isolieren und im reinen Zustand zu untersuchen.

Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid, H_2S. — Wenn Wasserstoff über stark erhitzten Schwefel geleitet wird, so vereinigen sich die beiden Elemente zu Wasserstoffsulfid. Die Wirkung ist jedoch sehr unvollständig und durchaus nicht mit derjenigen zu vergleichen, welche stattfindet, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff zusammen erhitzt wird. Diese Verbindung von Schwefel und Wasserstoff kommt in der Natur in den sogenannten »Schwefelwassern« gelöst vor. Schwefelwasserstoff entsteht, wenn man schwefelhaltige or-

ganische Substanzen erhitzt, ebenso wie Wasser entsteht, wenn man sauerstoffhaltige organische Substanzen erhitzt. Er entsteht ferner bei der Zersetzung organischer Substanzen, die wie z. B. das Eiweiss Schwefel enthalten. Der Geruch der faulen Eier beruht zum Teil auf der Bildung von Schwefelwasserstoff. Er entsteht durch Einwirkung von Säuren auf Sulfide oder Hydrosulfide in derselben Weise wie Wasser durch Einwirkung von Säuren auf Oxyde oder Hydroxyde entsteht (s. S. 161). So entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Ferrosulfid (Schwefeleisen), FeS, Ferrochlorid, $FeCl_2$, und Schwefelwasserstoff:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S,$$

ebenso wie durch Einwirkung von Salzsäure auf Ferrooxyd (Eisenoxydul), FeO, Ferrochlorid und Wasser entsteht:

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O.$$

Die analogen Reaktionen mit Kaliumhydroxyd und Kaliumhydrosulfid werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$KSH + HCl = KCl + H_2S;$$
$$KOH + HCl = KCl + H_2O.$$

Sehr häufig entsteht es durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Schwefelverbindungen. So reduziert, wie bereits früher erwähnt wurde, der Wasserstoff des Jodwasserstoffs die Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff:

$$H_2SO_4 + 8HJ = H_2S + 4H_2O + 8J.$$

Im Laboratorium, wo das Gas eine ausgedehnte Anwendung findet, stellt man es gewöhnlich durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen, FeS, dar. Es findet folgende Reaktion statt:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Eigenschaften. — Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, der an den Geruch fauler Eier erinnert. Sein spezifisches Gewicht ist 1.178. Es ist

giftig und selbst in geringen Mengen eingeatmet erzeugt er Kopfweh, Schwindel und Uebelkeit. Er verbrennt mit blauer Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd:

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2.$$

Bei ungenügendem Luftzutritt, wenn man z. B. das Gas in einem an dem einen Ende offenen Cylinder verbrennt, verbrennt nur ein Teil des Schwefels, während der Wasserstoff vollständig verbrennt und der nicht verbrannte Schwefel ausgeschieden wird. Das Gas ist in Wasser löslich. Ein Volum Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr drei Volume Schwefelwasserstoff. Diese Lösung, sogenanntes Schwefelwasserstoffwasser, wird in dem Laboratorium anstatt des Gases benutzt, da sie jedoch durch den Sauerstoff der Luft verändert wird, ist sie nicht so wertvoll als sie sein würde, wenn sie beständiger wäre. Diese Veränderung besteht in der Oxydation des Wasserstoffs und der Ausscheidung von Schwefel. Wenn man Schwefelwasserstoffwasser in einer Flasche aufbewahrt, so verliert dasselbe, namentlich wenn die Flasche zuweilen geöffnet wird, nach einigen Tagen den Geruch des Schwefelwasserstoffs, und es scheidet sich zugleich Schwefel aus der Lösung aus. Die Flüssigkeit ist dann weiter nichts als Wasser. Durch Kochen wird sämtliches Gas aus der Lösung ausgetrieben.

Schwefelwasserstoff zerfällt leicht in seine Bestandteile. Man braucht ihn nur wenig über 400° zu erhitzen, um ihn vollständig zu zersetzen. Infolge dieser Unbeständigkeit bewirkt er eine Anzahl von Umwandlungen, die die analoge Verbindung Wasser nicht zu bewirken vermag. Es findet hier eine ähnliche Beziehung statt wie zwischen Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff. Chlorwasserstoff ist sehr beständig, während Jodwasserstoff leicht in Jod und Wasserstoff zerfällt. Daher wirkt, wie wir gesehen haben, Jodwasserstoff reduzierend, der Chlorwasserstoff dagegen nicht. Der Schwefelwasserstoff wirkt ebenfalls reduzierend. Wenn er z. B. in

konzentrierte Schwefelsäure eingeleitet wird, so findet folgender Vorgang statt:

$$H_2SO_4 + H_2S = 2H_2O + S + SO_2.$$

Der Schwefelwasserstoff zerfällt hierbei in seine Bestandteile Schwefel und Wasserstoff und der letztere wirkt dann in folgender Weise auf die Schwefelsäure ein:

$$H_2SO_4 + 2H = 2H_2O + SO_2.$$

Mit Jodwasserstoff kann, wie wir gesehen haben, die Reduktion noch weiter gehen, dagegen übt Bromwasserstoff dieselbe Wirkung aus wie Schwefelwasserstoff.

Wenn Chlor, Brom oder Jod mit Schwefelwasserstoff zusammenkommen, so vereinigen sich diese Elemente mit dem Wasserstoff und Schwefel wird ausgeschieden:

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S.$$

Diese Reaktion erinnert an die Zersetzung des Wassers durch Chlor, aber es ist doch ein bedeutender Unterschied zwischen diesen beiden Reaktionen. Chlor zersetzt das Wasser sehr langsam und nur unter dem Einfluss des direkten Sonnenlichtes, den Schwefelwasserstoff dagegen augenblicklich und vollständig. Manchen Verbindungen des Chlors, z. B. $FeCl_3$, wird durch Schwefelwasserstoff Chlor entzogen. Wenn diese Verbindung mit naszierendem Wasserstoff behandelt wird, so wird sie zu Ferrochlorid, $FeCl_2$, reduziert:

$$FeCl_3 + H = FeCl_2 + HCl.$$

Auch durch Schwefelwasserstoff wird die Verbindung in derselben Weise reduziert:

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S.$$

Die Unbeständigkeit des Schwefelwasserstoffs zeigt sich ferner in seinem Verhalten zu Metallen. Dieselben vereinigen sich mit dem Schwefel desselben zu Sulfiden.

Manche Metalle zersetzen bei hoher Temperatur das Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es nur von wenigen Metallen leicht zersetzt. Schwefelwasserstoff wird von den Metallen bedeutend leichter zersetzt. Verschiedene Metalle, die selbst bei

hohen Temperaturen auf Wasser nicht einwirken, wie Silber, Gold und Quecksilber, zersetzen den Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur.

Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoff in Sulfide verwandelt:

$$CuO + H_2S = CuS + H_2O.$$

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Salzlösungen. Anwendung desselben in der chemischen Analyse. Schwefelwasserstoff findet im chemischen Laboratorium eine ausgedehnte Anwendung bei analytischen Arbeiten. Der Schwefel hat, wie wir gesehen haben, eine grosse Verwandtschaft zu den basenbildenden Elementen, mit denen er die Sulfide bildet. Der Schwefelwasserstoff ferner zerfällt leicht und hierdurch wird die Ersetzung des Wasserstoffs durch Metalle erleichtert. Wenn nun in die wässerige Lösung eines Salzes Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so werden sich natürlich der Schwefel des Schwefelwasserstoffs und das in dem Salz enthaltene Metall zum Sulfid zu vereinigen streben. Wir wollen z. B. annehmen, das gelöste Salz sei Silbernitrat, $AgNO_3$. Wenn in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so wird sich das Silber mit dem Schwefel zu Silbersulfid, Ag_2S, zu vereinigen streben. Wenn sich diese Verbindung wirklich bildet, so wird vermutlich der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs an die Stelle des Silbers in das Silbernitrat eintreten, wodurch Salpetersäure entstehen würde:

$$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2HNO_3.$$

Wenn die so entstehende verdünnte Säure das Silbersulfid zersetzt, so entsteht dasselbe überhaupt nicht, wenn sie dagegen auf das Sulfid nicht einwirkt, so scheidet es sich als unlösliche Verbindung aus. Die Sulfide von manchen Metallen werden nicht von verdünnten Säuren zersetzt und sind unlöslich in Wasser. Wenn in die Lösungen der Salze dieser Metalle Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so werden die Sulfide ausgeschieden.

Eine zweite Gruppe von Sulfiden wird durch verdünnte Säuren zersetzt. Diese können natürlich nicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Salzlösungen gefällt werden, einerlei ob sie in Wasser löslich sind oder nicht. Eisensulfid, FeS, z. B. ist unlöslich in Wasser, wird aber leicht durch verdünnte Säuren zersetzt. Das Sulfid wird daher nicht ausgeschieden, wenn man in eine Lösung eines Eisensalzes Schwefelwasserstoff einleitet. Wäre das Salz z. B. das Sulfat, so müsste die Reaktion die folgende sein:

$$FeSO_4 + H_2S = FeS + H_2SO_4.$$

Da aber die verdünnte Schwefelsäure das Sulfid zersetzen würde, so findet die durch die Gleichung ausgedrückte Reaktion überhaupt nicht statt. Wenn aber zu der Lösung eines solchen Salzes ein lösliches Sulfid hinzugefügt wird, so findet die Bildung des Sulfids statt. Wenn man z. B. die Lösung eines Eisensalzes mit einer Lösung von Kaliumsulfid versetzt, so findet die folgende Reaktion statt:

$$FeSO_4 + K_2S = K_2SO_4 + FeS.$$

In diesem Fall entsteht keine Schwefelsäure, sondern anstatt dieser neutrales Kaliumsulfat, welches auf das unlösliche Sulfid nicht einwirkt. Bei analytischen Operationen benutzt man statt Kaliumsulfid Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$, welches dieselbe Wirkung wie Kaliumsulfid ausübt. Folgende Gleichung drückt z. B. die Reaktion zwischen dem Eisensalz und Ammoniumsulfid aus:

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SO_4 + FeS.$$

Verschiedene andere Metalle verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff ebenso wie Eisen.

Endlich gibt es eine dritte Gruppe von Metallen, deren Sulfide in Wasser löslich sind. Wenn die Lösungen der Salze dieser Metalle mit Schwefelwasserstoff oder mit Ammoniumsulfid behandelt werden, so tritt keine sichtbare Veränderung ein.

Thatsachen wie die soeben angeführten bilden eine gute

Grundlage für die Gruppierung der metallischen Elemente für die Zwecke der chemischen Analyse. Nach ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff lassen sich diese Elemente in folgende drei Gruppen einteilen.

I. Metalle, deren Sulfide unlöslich in Wasser sind und nicht durch verdünnte Säuren zersetzt werden. Diese sogenannte *Schwefelwasserstoffgruppe* umfasst die Metalle Blei, Wismut, Silber, Quecksilber, Kupfer, Kadmium, Gold, Platin, Zinn, Antimon und Arsen.

II. Metalle, deren Sulfide unlöslich in Wasser sind, aber durch verdünnte Säuren zersetzt werden. Sie werden daher nicht durch Schwefelwasserstoff, dagegen durch lösliche Sulfide gefällt. Da Ammoniumsulfid (Schwefelammonium) als Fällungsmittel benutzt wird, nennt man diese Gruppe die *Schwefelammoniumgruppe*. Sie umfasst die Metalle Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium, Zink und Uran. Ausserdem gehören zu dieser Gruppe noch Aluminium und Chrom, die ebenfalls durch Ammoniumsulfid gefällt werden, allerdings nicht als Sulfide, sondern als Hydroxyde.

III. Metalle, deren Sulfide in Wasser löslich sind. Diese Gruppe umfasst alle Metalle, die nicht zu den beiden anderen Gruppen gehören.

Die Metalle lassen sich also mit Rücksicht auf die Eigenschaften ihrer Sulfide in drei Gruppen einteilen, und es ist so die Entdeckung eines bestimmten Elementes erleichtert. Wenn wir Schwefelwasserstoff in eine Lösung einleiten und es ensteht ein Niederschlag, so wissen wir, dass derselbe nur diejenigen Metalle enthalten kann, welche zur Schwefelwasserstoffgruppe gehören, u. s. w. Wenn dann der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag mit gewissen anderen Reagentien behandelt wird, so erleidet dasselbe weitere Veränderungen, und es ist möglich und verhältnismässig einfach, durch weitere Untersuchung zu ermitteln, welche Glieder der Gruppe in dem Niederschlag enthalten sind.

Von den Reaktionen, die zur weiteren Untersuchung des Schwefelwasserstoffniederschlags ausgeführt werden, verdient hier namentlich eine hervorgehoben zu werden. In dem Abschnitt über Säuren und Basen wurden Verbindungen erwähnt, die als Sulfosäuren und Sulfobasen bezeichnet werden. Neben den Salzen der Arsensäure, H_3AsO_4, gibt es auch entsprechend zusammengesetzte Verbindungen, die als Salze der Sulfarsensäure, H_3AsS_4, angesehen werden müssen. Derartige Salze erhält man durch Behandlung von Arsensulfid mit löslichen Sulfiden, z. B. Ammoniumsulfid:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4.$$

Das Zinn bildet eine Sauerstoffsäure von der Formel H_2SnO_3. Salze der entsprechenden Sulfosäure, H_2SnS_3, erhält man durch Behandlung des Zinnsulfids mit löslichen Sulfiden:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3.$$

Einige dieser Sulfosalze, z. B. die Ammoniumsalze, sind nun in Wasser löslich. Wenn daher die Sulfide von Metallen, welche derartige Salze bilden, mit Ammoniumsulfid behandelt werden, so lösen sie sich auf. Von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe lösen sich nur die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn in Ammoniumsulfid auf. Wenn daher der Schwefelwasserstoffniederschlag mit Ammoniumsulfid behandelt wird, so lösen sich die Sulfide der genannten drei Metalle, wenn sie gegenwärtig sind, auf, während die Sulfide der übrigen Metalle durch diese Behandlung nicht verändert werden. Man hat also ein Mittel, durch welches sich die Schwefelwasserstoffgruppe in zwei Untergruppen einteilen lässt: (a) Metalle, deren Sulfide in Ammoniumsulfid unlöslich sind; (b) Metalle, deren Sulfide in Ammoniumsulfid löslich sind.

Hydrosulfide. — Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zeigt, dass er zur Klasse der Säuren gehört. Wenn er auf ein Oxyd einwirkt, so entsteht das entsprechende

Sulfid und Wasser. Ein Sulfid entsteht aus dem Schwefelwasserstoff, wenn die beiden Wasserstoffatome desselben durch metallische Elemente ersetzt werden. Wenn nur eins der beiden Wasserstoffatome durch ein Metall ersetzt wird, so entsteht ein sogenanntes Hydrosulfid. Die Sulfide entsprechen den Oxyden, die Hydrosulfide den Hydroxyden. Die entsprechenden Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Kaliums sind z. B. die folgende:

$$K_2O \quad K_2S$$
$$KOH \quad KSH.$$

Wir bezeichnen die Sulfide und Hydrosulfide als Salze des Schwefelwasserstoffs. Die Verbindungen von der Formel MSH werden zuweilen *Sulfhydrate* genannt. Dieser Name ist dem Namen Hydrat analog gebildet, dessen man sich, wie erwähnt, zuweilen zur Bezeichnung der Verbindungen von der Formel MOH oder der Hydroxyde bedient. Zwischen einer Säure, dem Schwefelwasserstoff und der neutralen Verbindung Wasser ist kein fundamentaler Unterschied. In dem gegenwärtigen System der Chemie, welches im wesentlichen ein Sauerstoffsystem ist, wird, wie bereits auf S. 165 hervorgehoben wurde, das Wasser als Verbindungsglied zwischen Säuren und Basen betrachtet. Wir könnten jedoch mit demselben Recht unsere Definitionen und Begriffe von Säure und Base auf das Verhalten von Schwefelverbindungen stützen und so ein Schwefelsystem aufbauen. In einem solchen System würde der Schwefelwasserstoff das Verbindungsglied zwischen Säuren und Basen sein.

Wasserstoffpersulfid, Wasserstoffdisulfid, H_2S_2 (?). — Die Sulfide gewisser Metalle, namentlich der sogenannten Alkalimetalle, Natrium und Kalium, vereinigen sich mit Schwefel zu Polysulfiden. So bildet das Kalium ausser dem Sulfid K_2S die Polysulfide K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4 und K_2S_5. Wenn diese Polysulfide durch verdünnte Säuren zersetzt werden,

so entstehen Verbindungen von Wasserstoff und Schwefel. Es ist jedoch bis jetzt nicht gelungen, zu ermitteln, ob mehr als eine solche Verbindung gebildet werden, weil sich nicht entscheiden lässt, ob die entstehenden Substanzen chemische Verbindungen oder Gemische von Schwefel und einer Verbindung von Schwefel und Wasserstoff sind. Wasserstoffpersulfid ist eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Ebenso wie Wasserstoffdioxyd in Wasser und Sauerstoff zerfällt, zerfällt Wasserstoffpersulfid in Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Ueber die Konstitution des Wasserstoffpersulfids ist nichts bestimmtes bekannt. Wenn die Konstitution des Wasserstoffdioxyds H—O—O—H ist und wenn das Wasserstoffperoxyd ein Disulfid ist, so ist seine Konstitution wahrscheinlich H—S—S—H, es fehlt jedoch der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme. Der Umstand, dass die Sulfide vier und nur vier Atome Schwefel aufnehmen können, ebenso wie sie vier und nur vier Atome Sauerstoff aufnehmen können, sowie die allgemeine Aehnlichkeit zwischen dem Verhalten des Sauerstoffs und des Schwefels lässt vermuten, dass beide Reaktionen von derselben Art sind:

$$K_2S + 4S = K_2SS_4;$$

$$K_2S + 4O = K_2SO_4.$$

Man nimmt nun aus Gründen, die später angeführt werden sollen (s. Schwefelsäure), an, dass in der Schwefelsäure zwei Sauerstoffatome direkt mit dem Schwefel allein, zwei dagegen mit Schwefel und Wasserstoff verbunden sind. Wenn das Polysulfid eine ähnliche Konstitution besitzt, so muss dieselbe durch die Formel

$$\begin{array}{c} \mathrm{S} \\ \| \\ \mathrm{K{-}S{-}S{-}S{-}K} \\ \| \\ \mathrm{S} \end{array}$$

ausgedrückt werden und wenn das Poly-

sulfid diese Konstitution besitzt, so ist es möglich, dass das Wasserstoffpersulfid eine ähnliche Konstitution besitzt.

Verbindungen des Schwefels mit den Gliedern der Chlorgruppe. — Schwefel vereinigt sich direkt mit Chlor und bildet die Verbindungen S_2Cl_2, SCl_2 und SCl_4, von denen die erste die beständigste ist. Dieselbe kann zum Sieden erhitzt werden, ohne dass sie eine Zersetzung erleidet. Die zweite, Schwefeldichlorid, SCl_2, zerfällt bei der Temperatur des Siedepunktes in Schwefelmonochlorid und Chlor. Schwefeltetrachlorid existiert nur bei niedriger Temperatur. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser in Sauerstoffverbindungen verwandelt. Es wurde bereits früher erwähnt (S. 153), dass die Oxyde der basenbildenden Elemente im allgemeinen durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, wobei Chloride und Wasser gebildet werden, während bei den Chloriden der säurebildenden Elemente im allgemeinen die entgegengesetzte Reaktion stattfindet, indem durch Einwirkung von Wasser auf dieselben Salzsäure und Oxyde oder Hydroxyde entstehen. Auch die Verbindungen des Schwefels mit dem Chlor zeigen dies Verhalten. Von den Produkten hat aber nur das durch Zersetzung des Tetrachlorids eine dem Chlorid entsprechende Zusammensetzung. Wenn z. B. im Monochlorid S_2Cl_2 das Chlor einfach durch Sauerstoff ersetzt würde, so müsste die Verbindung S_2O entstehen. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung ist jedoch nicht bekannt. Es bildet sich vielmehr bei dieser Zersetzung Schwefeldioxyd, SO_2. Der überschüssige Schwefel wird im freien Zustand ausgeschieden. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + SO_2 + 3S.$$

Die anderen Chloride zerfallen in ähnlicher Weise. Die folgende Gleichung drückt die Reaktion zwischen Wasser und dem Dichlorid aus:

$$2SCl_2 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl + S.$$

Bei der Einwirkung des Wassers auf das Tetrachlorid endlich findet eine einfache Ersetzung des Chlors durch Sauerstoff statt.

Von den übrigen Verbindungen des Schwefels mit Gliedern der Chlorgruppe ist vielleicht die interessanteste das Hexajodid, SJ_6, weil sie zeigt, dass der Schwefel auch gegen andere Elemente als Sauerstoff sechswertig sein kann. Dieses Hexajodid ist eine äusserst unbeständige Verbindung, die an der Luft in Schwefel und Jod zerfällt.

Selen, Se (A.G. 78.97).

Vorkommen. — Das Selen kommt in der Natur nur in geringer Menge vor. Es wurde zuerst in dem Schlamm, der sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken absetzt, aufgefunden. Es stammt aus geringen Mengen von Seleniden, die den zur Fabrikation der Säure dienenden Sulfiden beigemengt sind. Wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Tellur (nach *tellus*, die Erde, benannt) erhielt es den Namen Selen, der von dem griechischen Worte σελήνη, der Mond, abgeleitet ist. Selen kommt in einigen natürlichen Sulfiden, z. B. Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende vor. Wenn diese Sulfide unter Luftzutritt zersetzt werden, so verbrennt der Schwefel zu Schwefeldioxyd. Zugleich wird das Selen in Selendioxyd verwandelt und dieses wird von dem Gasstrom in die Flugstaubkammern und die übrigen Teile des Apparates mitgerissen. Da das Selendioxyd eine feste Substanz ist, so verdichtet es sich leicht und sammelt sich in beträchtlicher Menge in den Flugstaubkammern an. Der Flugstaub ist das beste Material für die Gewinnung des Selens. Zu diesem Zwecke wird der Flugstaub mit Oxydationsmitteln behandelt, wodurch das Selen in selenige Säure, H_2SeO_3, oder ein Salz der Selensäure, H_2SeO_4, verwandelt wird. Aus diesen Verbindungen wird dann das Selen durch geeignete Reduktionsmittel ausgeschieden. Die selenige Säure wird

z. B. zu Selen reduziert, wenn man in die Lösung derselben Schwefeldioxyd einleitet:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4.$$

Auch Schwefelwasserstoff reduziert die selenige Säure. In diesem Falle bildet sich jedoch kein freies Selen, sondern das dem Schwefeldioxyd und dem Selendioxyd entsprechend zusammengesetzte Selensulfid, SeS_2:

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = 3H_2O + SeS_2.$$

Eigenschaften. — Das Selen bildet ebenso wie der Schwefel zwei verschiedene Modifikationen. Die eine ist in Schwefelkohlenstoff löslich, die andere nicht. Die lösliche Art erhält man durch Reduktion der selenigen Säure mit schwefliger Säure oder anderen Reduktionsmitteln. Die unlösliche Art erhält man, wenn man geschmolzenes Selen schnell auf 210° abkühlt und es einige Zeit auf dieser Temperatur erhält. Wenn es nach dieser Behandlung erstarrt, ist es in Schwefelkohlenstoff nicht mehr löslich. Selen verbrennt zu Selendioxyd, SeO_2, welches nach faulen Rettigen riecht.

Selenwasserstoff, Wasserstoffselenid, H_2Se. — Diese Verbindung stellt man in derselben Weise wie die entsprechende Schwefelverbindung dar, indem man ein Selenid, z. B. Eisenselenid, FeSe, mit einer Säure behandelt. Der Selenwasserstoff ist ein in Wasser lösliches Gas, dessen Geruch einige Aehnlichkeit mit dem Geruch des Schwefelwasserstoffs hat, nur wirkt er viel stärker auf den Geruchsnerv ein, vernichtet vorübergehend den Geruchssinn und erregt schmerzhafte Empfindungen.

Die Verbindungen des Selens mit den Gliedern der Chlorgruppe bieten kein besonderes Interesse. Sie haben im allgemeinen Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Schwefels, nur sind sie beständiger als diese. Ein dem

Hexajodid des Schwefels entsprechendes Selenjodid ist nicht bekannt.

Tellur, Te (A.G. 125).

Vorkommen. — Tellur kommt in einigen Golderzen gediegen und auch in Verbindung mit Gold, Silber, Antimon, Blei und anderen Metallen vor. Telluride kommen namentlich in Siebenbürgen und Ungarn, sowie in Kalifornien und Virginien vor. Das Tellur wird aus seinen Erzen in derselben Weise gewonnen wie das Selen. Es wird zu telluriger Säure, H_2TeO_3, oxydiert und diese wird isoliert und durch schweflige Säure reduziert.

Eigenschaften. — Tellur ist silberweiss und krystallisiert leicht. In der Luft erhitzt verbrennt es, wobei sich eine dicke weisse Wolke von Tellurdioxyd, TeO_2, bildet. Mit Schwefelsäure behandelt oxydiert es sich zu telluriger Säure, H_2TeO_3, indem zugleich die Schwefelsäure reduziert wird. Salpetersäure oxydiert es ebenfalls zu telluriger Säure. Durch Zusammenschmelzen mit Kaliumnitrat wird es in Kaliumtellurat, K_2TeO_4, verwandelt.

Tellurwasserstoff, Wasserstofftellurid, H_2Te. — Diese Verbindung erhält man durch Behandlung von Zinktellurid, ZnTe, mit einer Säure. Der Tellurwasserstoff ist ein Gas, welches in seinen meisten Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff hat.

Tellur verbindet sich ebenso wie Schwefel und Selen mit den Gliedern der Chlorgruppe. Die Verbindungen sind beständiger als die der beiden anderen Elemente der Gruppe. So ist z. B. das Schwefeltetrachlorid äusserst unbeständig, indem es nur bei niedriger Temperatur existieren kann. Das Selentetrachlorid ist beständiger, allein es erleidet eine Zersetzung, wenn es auf die Siedetemperatur erhitzt wird. Tellurtetrachlorid kann weit über die Temperatur des Siedepunktes erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Wenn Tellurtetrabromid mit Kaliumchlorid behandelt wird, so entsteht eine Verbindung von der Formel K_2TeBr_6, die dem Kaliumtellurit, K_2TeO_3, analog zusammengesetzt ist, indem die sechs Atome Brom die Stelle von drei Atomen Sauerstoff einnehmen. Diese Verbindung scheint ein Derivat der Säure H_2TeBr_6 zu sein, die eine ähnliche Zusammensetzung hat wie die auf S. 173 erwähnte Chlorplatinsäure, H_2PtCl_6 und die Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6. Es gibt, wie bereits bemerkt wurde, nicht viel derartige Verbindungen der säurebildenden Elemente, hauptsächlich deshalb, weil sie zum grössten Teil leicht durch Wasser zersetzt und in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen verwandelt werden.

VIERZEHNTES KAPITEL.

Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Einleitung. — Wenn die drei Elemente der Schwefelgruppe in der Luft verbrennen, so entstehen die entsprechenden Dioxyde. Unter gewissen Bedingungen lassen sich die Dioxyde von Schwefel und Tellur in die Trioxyde, SO_3 und TeO_3, verwandeln, während die entsprechende Verbindung des Selens noch nicht dargestellt worden ist. Ein niedrigeres Oxyd des Schwefels, S_2O_3, sowie ein höheres von der Formel S_2O_7 sind ebenfalls dargestellt worden. Die Dioxyde lösen sich in Wasser und vermittelst dieser Lösungen lassen sich Salze von den allgemeinen Formeln M_2SO_3, M_2SeO_3 und M_2TeO_3 darstellen. Schwefeltrioxyd löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung auf, indem es sich mit Wasser zu den Verbindungen $S(OH)_6$, $OS(OH)_4$ und $O_2S(OH)_2$ vereinigt.

Die meisten Salze, welche man aus einer solchen Lösung erhält, entsprechen einer Säure von der Formel H_2SO_4, und diese Säure wird gewöhnlich Schwefelsäure genannt. Die Schwefelsäure kann durch Behandlung mit verschiedenen Reduktionsmitteln nach und nach in andere Säuren von geringerem Sauerstoffgehalt verwandelt werden. Die letzten Produkte der Reduktion sind Schwefel und Schwefelwasserstoff. Die Grenze der Reduktion ist in dem Schwefelwasserstoff erreicht, und wenn umgekehrt der Schwefelwasserstoff oxydiert wird, so wird die Grenze der Oxydation in der

Schwefelsäure erreicht. Von Zwischenprodukten kennt man die in der folgenden Tabelle enthaltenen. Eine ähnliche Reihe von Verbindungen bildet das Chlor. Zum Vergleich sind beide Reihen von Verbindungen hier zusammengestellt:

H_2S	HCl
—	$HClO$
H_2SO_2	$HClO_2$
H_2SO_3	$HClO_3$
H_2SO_4	$HClO_4$.

In der Reihe der Chlorverbindungen ist ein Glied mehr bekannt als in der Reihe der Schwefelverbindungen. Eine bemerkenswerte Thatsache, die noch nicht erklärt worden ist, ist die, dass in beiden Reihen die Sauerstoffverbindungen ebensoviel Wasserstoffatome enthalten wie die Wasserstoffverbindung. Jede der Chlorverbindungen enthält ein Atom Wasserstoff, jede der Schwefelverbindungen dagegen zwei Atome Wasserstoff im Molekül. Dies gilt natürlich nur für diejenigen Formen der Säuren, von denen sich die meisten Salze ableiten, und nicht für Verbindungen wie $OS(OH)_4$ und $S(OH)_6$, die, wie wir sehen werden, zur Schwefelsäure in derselben Beziehung stehen wie $OCl(OH)_5$ oder H_5ClO_6 zur Perchlorsäure. Die Anzahl der Verbindungen des Schwefels wird dadurch erhöht, dass derselbe das Vermögen hat, sich ebenso wie mit Sauerstoff mit sich selbst zu vereinigen. So verwandeln sich die Sulfide durch Aufnahme von Schwefel in Polysulfide. Die Grenze dieses Vorgangs ist in der Bildung einer Verbindung von der Formel M_2SS_4 erreicht. Diese Reihe ist vollständig. Die Glieder derselben haben die durch die folgenden Formeln ausgedrückte Zusammensetzung:

M_2S	M_2S
M_2SS	—
M_2SS_2	M_2SO_2
M_2SS_3	M_2SO_3
M_2SS_4	M_2SO_4.

Vergleicht man diese Verbindungen mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, so erkennt man eine vollkommene Analogie zwischen beiden Reihen von Verbindungen, wenn auch das zweite Glied der Sauerstoffreihe fehlt. Beide Reihen schliessen mit einer Verbindung von derselben Ordnung ab.

Ferner kann in den Sauerstoffsäuren ein Teil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt sein. Es wäre daher die Existenz der durch folgende Formeln bezeichneten Verbindungen denkbar:

H_2SOS oder H_2S_2O;
H_2SO_2S oder $H_2S_2O_2$;
H_2SOS_2 oder H_2S_3O;
H_2SO_3S oder $H_2S_2O_3$;
$H_2SO_2S_2$ oder $H_2S_3O_2$;
H_2SOS_3 oder H_2S_4O.

Von diesen Verbindungen ist jedoch nur die der Formel $H_2S_2O_3$ entsprechende bekannt. Es ist dies die Thioschwefelsäure, zuweilen auch unterschweflige Säure genannt.

Die Anzahl der Sauerstoffsäuren des Schwefels wird ferner noch dadurch erhöht, dass in einigen der angeführten Säuren der Schwefel mit Schwefel verbunden sein kann. Dies ist wahrscheinlich bei den Säuren der folgenden Reihe der Fall;

Dithionsäure $H_2S_2O_6$
Trithionsäure $H_2S_3O_6$
Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$
Pentathionsäure $H_2S_5O_6$.

Obgleich die Anzahl der Verbindungen, die der Schwefel mit Wasserstoff und Sauerstoff bildet, eine verhältnismässig grosse ist, lassen sich doch die Beziehungen, in denen sie unter einander stehen, ohne Schwierigkeit verfolgen, und wenn dieselben in der richtigen Weise studiert werden, so erkennt man in der Zusammensetzung derselben eine gewisse Gesetzmässigkeit. Bevor wir zu der Betrachtung dieser Beziehungen

übergehen, wollen wir zunächst die wichtigsten auf diese Verbindungen bezüglichen Thatsachen kennen lernen.

Schwefel bildet eine viel grössere Anzahl von Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff, als Selen und Tellur. Von Verbindungen dieser beiden Elemente sind nur die der schwefligen Säure, H_2SO_3, und der Schwefelsäure, H_2SO_4, entsprechenden bekannt. Ausser diesen sind noch einige Verbindungen bekannt, die Wasserstoff, Schwefel, Selen und Sauerstoff enthalten. Dieselben stehen in naher Beziehung zu einigen Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff und Sauerstoff. Das Selen vertritt in ihnen einen Teil des Sauerstoffs dieser Schwefelverbindungen.

Der Schwefel bildet Verbindungen mit Sauerstoff und den Gliedern der Chlorgruppe sowie mit diesen Elementen und Wasserstoff. Die einfachste von diesen Verbindungen ist diejenige, deren Zusammensetzung der Formel $SOCl_2$ entspricht. Dieselbe ist offenbar dem Schwefeldioxyd entsprechend zusammengesetzt und entsteht aus demselben dadurch, dass ein Atom Sauerstoffs im Molekül durch zwei Atome Chlor ersetzt wird. Diese Verbindung vereinigt sich nicht direkt mit mehr Chlor, dagegen lässt sich eine Verbindung von der Zusammensetzung SO_2Cl_2 darstellen. Dies steht mit dem Verhalten des Schwefels zu Sauerstoff und zu Chlor in Einklang. Mit Sauerstoff bildet er eine beständige Verbindung, SO_3, während die Grenze der Vereinigung mit Chlor in der Verbindung SCl_4 erreicht ist, und selbst diese ist sehr unbeständig. Der Schwefel ist, wie man zu sagen pflegt, gegen Sauerstoff sechswertig und gegen Chlor vierwertig. Gegen beide zusammen ist er ebenfalls sechswertig, wie die Verbindung SO_2Cl_2 beweist. Die Verbindung $SOCl_4$ ist nicht bekannt. Ebenso wie die Verbindungen von Schwefel und Chlor durch Wasser in Sauerstoffverbindungen verwandelt werden, so werden auch diese Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Chlor durch Wasser zersetzt. Die Zer-

setzung findet, wie es scheint, in der durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Weise statt:

$$SO\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = SO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2HCl;$$

$$SO_2\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = SO_2\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2HCl.$$

Im ersten Fall zerfällt das Produkt in Schwefeldioxyd und Wasser, so dass die Hauptreaktion in folgender Weise ausgedrückt werden kann:

$$SO\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + H_2O = SO_2 + 2HCl.$$

Die Umwandlung besteht also darin, dass die beiden Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden. Sie ist analog der Umwandlung von Schwefeltetrachlorid in Schwefeldioxyd.

$$SCl_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl.$$

Da diese gemischten Verbindungen (Oxychloride) durch Behandlung mit Wasser leicht in die entsprechenden Säuren verwandelt werden, werden sie häufig die *Chloride der Säuren* oder *Säurechloride* genannt. Zwischen ihnen und den *Anhydriden* oder *sauren Oxyden* ist offenbar eine gewisse Analogie.

Schwefelsäure, H_2SO_4. — Die zahlreichen Salze der Schwefelsäure lassen sich am besten durch die Annahme erklären, dass sich die Formen der Schwefelsäure von einer Verbindung $S(OH)_6$ ableiten, ebenso wie sich die Salze der Ueberjodsäure am besten durch die Annahme einer Verbindung $J(OH)_7$ erklären lassen. Die Verbindung $S(OH)_6$ ist die sogenannte *normale Schwefelsäure.* Aus dieser normalen Schwefelsäure entstehen durch Austritt von Wasser nach und nach die Verbindungen H_4SO_5, H_2SO_4 und SO_3:

$$S(OH)_6 = OS(OH)_4 + H_2O;$$
$$OS(OH)_4 = O_2S(OH)_2 + H_2O;$$
$$O_2S(OH)_2 = O_3S + H_2O.$$

Diese Verbindungen sind zwar alle bekannt, allein die Salze der Schwefelsäure leiten sich grösstenteils von der Säure ab, welche zwei Wasserstoffatome enthält, d. h. von der Säure $O_2S(OH)_2$. Manche Salze leiten sich von der normalen Schwefelsäure durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch Metalle ab. Auf diese Weise entstehen Salze von der allgemeinen Formel $S(OH)_4(OM)_2$. Sie werden gewöhnlich als Salze der gewöhnlichen Schwefelsäure mit zwei Molekülen Krystallwasser aufgefasst, wie es die Formel $M_2SO_4 + 2H_2O$ ausdrückt. Welche von den beiden Ansichten die richtige ist, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden. Vor allen Dingen muss die Frage nach der Natur des Krystallwassers beantwortet werden, bevor man beurteilen kann, ob sich diese beiden Ansichten widersprechen. Was die Annahme der normalen Schwefelsäure betrifft, so lässt sich nur sagen, dass eine ähnliche Annahme für Jodsäure und Phosphorsäure wohl begründet zu sein scheint. Wenn es auch schwierig sein würde, einen positiven Beweis für das wirkliche Vorhandensein dieser Beziehungen zu führen, so ist die obige Annahme die einfachste, die sich machen lässt, und sie leistet bei der Behandlung der Säurederivate der Elemente der Familien VII, VI, V und IV sehr gute Dienste.

Die Schwefelsäure ist sowohl für die wissenschaftliche, als auch für die technische Chemie von grosser Bedeutung. Sie wird in jedem chemischen Laboratorium und in jeder chemischen Fabrik täglich gebraucht und in manchen Industriezweigen werden ungeheure Mengen derselben verbraucht. Infolge des bedeutenden Bedarfs an Schwefelsäure ist das Verfahren der Darstellung sehr eingehend studiert und zu einem hohen Grad der Vollkommenheit ausgebildet

worden. Da dieses Verfahren ein ausgezeichnetes Beispiel von der Anwendung wissenschaftlicher Thatsachen auf die Entwickelung einer Industrie bildet, soll es etwas ausführlich beschrieben werden.

Die Schwefelsäure ist seit langer Zeit bekannt. Sie wurde im achtzehnten Jahrhundert durch Erhitzen von kalciniertem Eisenvitriol (Ferrosulfat, $FeSO_4$) gewonnen, woher sie den auch heute noch gebräuchlichen Namen *Vitriolöl* bekommen hat. Auch durch Verbrennen von Schwefel und Salpeter (Kaliumnitrat, KNO_3) wurde sie dargestellt. Im grossen wurde die Säure zuerst in England fabriziert, und zwar in verhältnismässig grossen Kammern, deren Wände mit Blei ausgekleidet waren. Daher heisst die nach diesem Verfahren bereitete Schwefelsäure noch heute englische Schwefelsäure.

Der Schwefel kommt in der Natur als Bestandteil von Salzen der Schwefelsäure oder Sulfaten vor. Häufiger vorkommende Sulfate sind z. B. Calciumsulfat oder Gips und Bariumsulfat oder Schwerspat. Diese Sulfate werden jedoch nicht zur Gewinnung der Schwefelsäure benutzt, weil man kein billiges Verfahren kennt, das Metall derselben durch Wasserstoff zu ersetzen. Der Gedanke, die Schwefelsäure aus Calciumsulfat, $CaSO_4$, durch Ersetzung des Calciums durch Wasserstoff darzustellen, liegt sehr nahe, es gibt aber keine Substanz, durch welche sich die Ersetzung in geeigneter Weise ausführen liesse. Salzsäure und Salpetersäure werden aus Salzen dieser Säuren, die in der Natur vorkommen, die erstere aus Kochsalz oder Natriumchlorid, NaCl, die letztere aus Salpeter oder Kaliumnitrat, KNO_3, durch Behandlung dieser Salze mit Schwefelsäure dargestellt. Es gibt aber keine Säure, die auf die Sulfate dieselbe Wirkung ausübt wie die Schwefelsäure auf die Chloride, Nitrate und manche andere Salze.

Die Fabrikation der Schwefelsäure beruht auf den beiden

Thatsachen (1), dass der Schwefel, wenn er verbrennt, in Schwefeldioxyd, SO_2, verwandelt wird, und (2) dass Schwefeldioxyd, wenn es in Gegenwart von Wasser mit Oxydationsmitteln behandelt wird, in Schwefelsäure verwandelt wird:

$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4 ; \text{ oder}$$
$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3 ; \text{ und}$$
$$H_2SO_3 + O = H_2SO_4 .$$

Die Hauptschwierigkeit bietet natürlich die Oxydation der schwefligen Säure. Sie wird in der Weise ausgeführt, dass man das Schwefeldioxyd zusammen mit Wasserdampf, Luft und Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff in grosse Kammern eintreten lässt. Die Stickstoffverbindung, welche bei dieser Oxydation die Hauptrolle spielt, ist das Trioxyd, N_2O_3. Der Vorgang ist jedoch nicht eine einfache Oxydation, sondern er setzt sich aus mehreren verschiedenen Reaktionen zusammen. Durch Einwirkung von Salpetersäure, welche als Oxydationsmittel dient, auf das Schwefeldioxyd und den Wasserdampf entsteht zunächst in folgender Weise Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd:

$$2HNO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3 .$$

Die beiden Hauptreaktionen, welche sodann weiter stattfinden, bestehen (1) in der Bildung einer Verbindung von der Formel $SO_2\langle{}^{NO_2}_{OH}$, der sogenannten *Nitrosylschwefelsäure* und (2) der Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch Wasser. Diese Reaktionen werden durch die beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2(OH)(NO_2) ;$$
$$2SO_2\langle{}^{NO_2}_{OH} + H_2O = 2SO_2\langle{}^{OH}_{OH} + N_2O_3 .$$

Das durch die zweite Reaktion gebildete Stickstofftrioxyd vereinigt sich dann wieder mit Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser zu Nitrosylschwefelsäure, die dann wieder durch

Wasser zersetzt wird. Das Stickstofftrioxyd geht also, wie man sieht, nicht verloren, sondern es dient nur dazu, den Sauerstoff der Luft, die man mit den übrigen Gasen in die Kammern einströmen lässt, auf das Schwefeldioxyd zu übertragen und dieses dadurch in Schwefelsäure zu verwandeln. Theoretisch müsste daher eine geringe Menge des Gases imstande sein, eine unbegrenzte Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zu verwandeln.

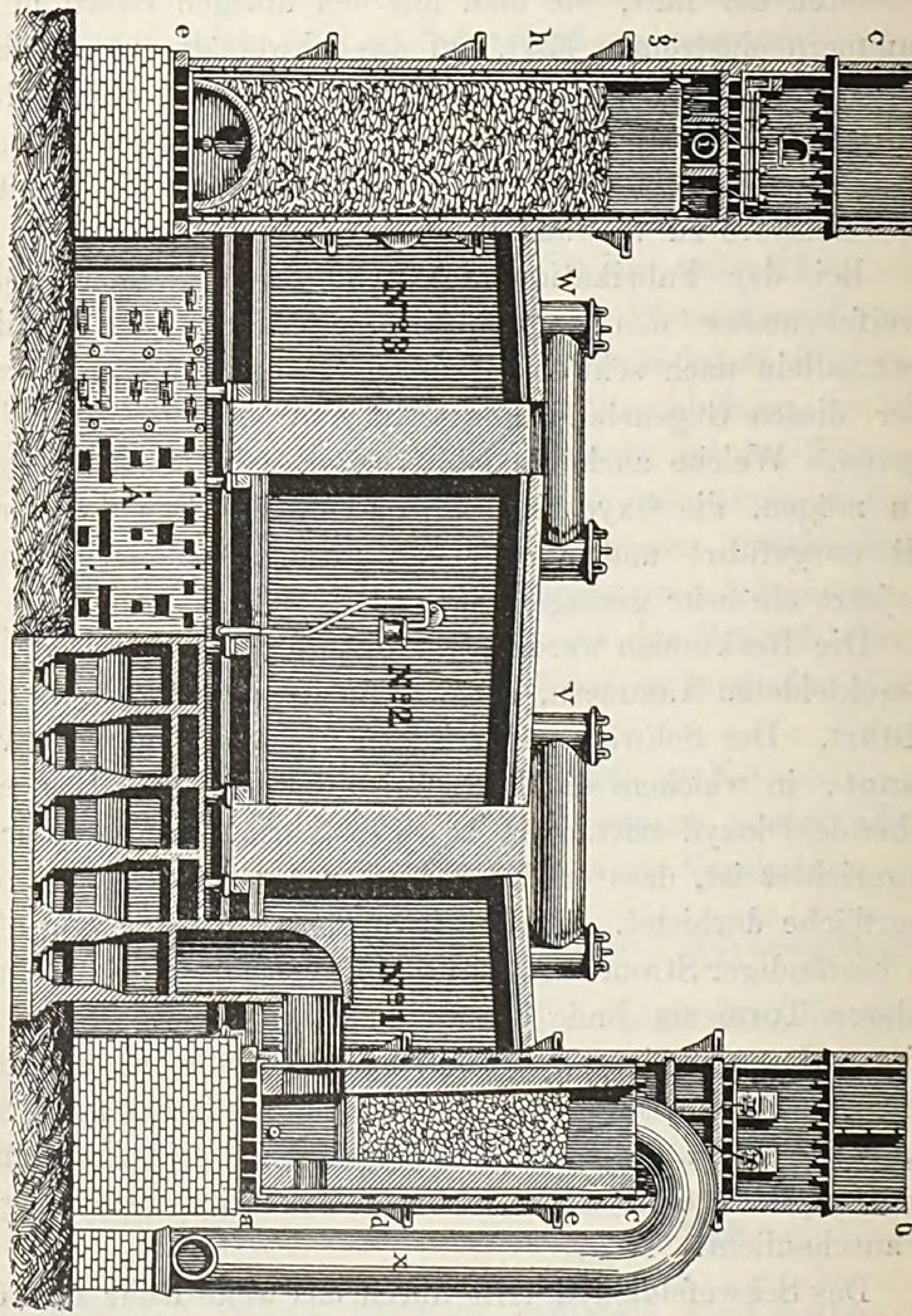
Bei der Fabrikation der Schwefelsäure finden ohne Zweifel ausser den angeführten Reaktionen noch andere statt, allein nach sehr eingehenden Untersuchungen, die man über diesen Gegenstand angestellt hat, sind dies die wichtigsten. Welche auch die Einzelheiten bei diesem Vorgang sein mögen, die Oxydation wird jedenfalls ohne Schwierigkeit ausgeführt und der Verlust an Stickstoffverbindungen ist jetzt ein sehr geringer.

Die Reaktionen werden, wie gesagt, in grossen mit Blei ausgekleideten Kammern, den sogenannten Bleikammern ausgeführt. Der Schwefel wird in einem besonderen Ofen verbrannt, in welchem die Luft freien Zutritt hat. Das entstehende Dioxyd tritt dann in einen Turm ein, welcher so eingerichtet ist, dass er der Wirkung des Gases eine grosse Oberfläche darbietet. Durch diesen Turm rieselt von oben ein beständiger Strom verdünnter Schwefelsäure, die aus einem anderen Turm am Ende des Systems herkommt. Indem die heissen Gase mit dieser Schwefelsäure in Berührung kommen, wird dieselbe konzentrierter und die Gase selbst kühlen sich ab, bevor sie in die Bleikammer eintreten. Die Anordnung der Hauptteile einer Schwefelsäurefabrik wird durch Fig. 7 veranschaulicht.

Das Schwefeldioxyd tritt durch das weite Rohr x in den Turm G, den sogenannten Gloverturm ein. Derselbe ist von d bis e mit Feuersteinstücken gefüllt, über welche ein von der Zisterne b kommender ununterbrochener Strom von ver-

dünnter Säure rieselt. Die Gase werden auf diese Weise abgekühlt und die Säure wird konzentriert. Aus einer zweiten

Fig. 7.



Schwefelsäurefabrik.

Zisterne fliesst zu gleicher Zeit durch den Turm konzentrierte Säure, die von dem Turm G′, dem sogenannten Gay-Lussac'schen Turm herkommt. Diese stärkere Säure enthält

Oxyde des Stickstoffs, die in Berührung mit der verdünnten Säure frei werden und sich mit dem Schwefeldioxyd mischen. Die Salpetersäure wird zusammen mit den Oxyden des Stickstoffs und dem Schwefeldioxyd in die erste Kammer, No. 1, in Form von Dampf eingeführt. Hier kommen auch die Gase mit Wasserdampf zusammen und es finden die oben beschriebenen Reaktionen statt. Aus der ersten Kammer treten die Gase durch das Rohr v in die zweite, aus dieser durch das Rohr w in die dritte. Um das Entweichen von unverbrauchten Stickstoffgasen zu verhüten, lässt man sie zuletzt durch den Gay-Lussac'schen Turm G′ strömen. Derselbe ist mit Koks gefüllt, über welche konzentrierte Schwefelsäure herabfliesst. Diese nimmt die Oxyde des Stickstoffs auf und gibt dieselben in Berührung mit verdünnter Säure wieder ab. Diese Abgabe der Stickstoffoxyde findet, wie gesagt, im Gloverturm statt. Die konzentrierte Säure, welche sich auf dem Boden des Gloverturms ansammelt, ist gerade für den Gebrauch im Gay-Lussac'schen Turm geeignet. Die Bleikammern sind in manchen Fabriken nahezu 30 m lang, 5 bis 9 m breit und 4.5 m hoch.

Die in den Bleikammern erzeugte Säure hat das spezifische Gewicht 1.5 und enthält ungefähr 64 Prozent H_2SO_4. Diese Kammersäure wird zunächst in Bleipfannen bis auf das spezifische Gewicht 1.75 eingedampft. Da stärkere Säure das Blei angreift, wird die weitere Eindampfung in Gefässen von Platin oder Glas vorgenommen. Man erhält auf diese Weise die konzentrierte Schwefelsäure des Handels, deren spezifisches Gewicht ungefähr 1.830 ist.

Das zur Fabrikation der Schwefelsäure dienende Schwefeldioxyd wird jetzt in der Regel nicht durch Verbrennen von Schwefel, sondern durch Rösten von Eisenkies, FeS_2, gewonnen. Wenn derselbe unter Zutritt der Luft erhitzt wird, so verwandelt er sich in das Oxyd und der Schwefel entweicht in Form von Schwefeldioxyd. Wenn der Eisenkies

selenhaltig ist, so wird das durch den Röstprozess entstehende Selendioxyd mit den Gasen fortgerissen und setzt sich in den Flugstaubkammern ab. Dieser Flugstaub dient, wie bereits früher gesagt wurde, zur Gewinnung von Selen.

Die käufliche Schwefelsäure ist eine ölige Flüssigkeit, die gewöhnlich durch Verunreinigungen etwas gefärbt ist. Sie enthält in der Regel etwas Bleisulfat gelöst. Wenn die Säure mit Wasser verdünnt wird, so scheidet sich das Bleisulfat aus, wodurch die Flüssigkeit trübe wird. Lässt man sie ruhig stehen, so sammelt sich das Bleisulfat auf dem Boden des Gefässes an und die Flüssigkeit wird klar. Gewöhnlich enthält die Säure auch Stickstoffoxyde. Ausserdem enthält die Säure des Handels oft Arsen, welches aus arsenhaltigen Kiesen stammt, und etwa Selen.

Reine Schwefelsäure erhält man aus der Säure des Handels, indem man sie mit Substanzen behandelt, durch welche ihr die Stickstoffoxyde und das Arsen entzogen wird, sowie durch Destillation. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit. Die reine Säure hat gewöhnlich dieselbe Konzentration wie die rohe Säure. Unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln lässt sich durch Destillation ein Produkt erhalten, welches ziemlich genau die der Formel H_2SO_4 entsprechende Zusammensetzung hat. Dies ist eine dickflüssige klare Flüssigkeit, die bei 0^0 das spezifische Gewicht 1.854 hat. Wenn sie auf eine niedrige Temperatur abgekühlt wird, so bildet sie Krystalle, die bei 10.5^0 schmelzen. Wenn sie erhitzt wird, so entweicht Schwefeltrioxyd, indem die Säure zum Teil in Wasser und diese Verbindung zerfällt:

$$H_2SO_4 = H_2O + SO_3.$$

Schliesslich siedet sie bei einer Temperatur von 338^0 und das Destillat hat die der Formel $H_2SO_4 + \frac{1}{12}H_2O$ entsprechende Zusammensetzung. Wenn sie etwas über den Siedepunkt erhitzt wird, so zerfällt sie vollständig in Schwefeltrioxyd und Wasser. Wenn die Hitze auf eine noch höhere

Temperatur gesteigert wird, so zerfällt das Trioxyd in Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Die Schwefelsäure zieht sehr begierig Wasser an und bildet chemische Verbindungen mit demselben. Infolge der Bildung dieser Verbindungen wird eine bedeutende Menge Wärme entwickelt, wenn man Schwefelsäure mit Wasser vermischt. Vermischt man ein Molekül Schwefelsäure mit ungefähr 1600 Molekülen Wasser, so werden 17850 Kalorien frei. Zu den Verbindungen, die durch Vereinigung der Säure mit Wasser entstehen, gehören die sogenannten Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$ und $H_2SO_4 + 2H_2O$, deren Konstitution wahrscheinlich den Formeln $OS(OH)_4$ und $S(OH)_6$ entspricht.

Das Bestreben der Schwefelsäure, sich mit Wasser zu vereinigen, ist so gross, dass sie vielen organischen Substanzen die Elemente des Wassers entzieht. Wird z. B. ein Stück Holz in Schwefelsäure eingetaucht, so wird es alsbald schwarz und wird vollständig zersetzt. Das Holz besteht nämlich hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Schwefelsäure entzieht ihm die beiden letzteren Elemente und es bleibt freier Kohlenstoff übrig. Die Schwefelsäure nimmt auch den Wasserdampf aus der Luft und aus Gasgemischen auf und sie wird daher im Laboratorium vielfach zum Trocknen von Gasen benutzt. Auf die Haut wirkt sie in derselben Weise wie auf Holz und erzeugt schmerzhafte und schwer heilende Wunden.

Die Schwefelsäure ist eine sogenannte starke Säure. Dieser Ausdruck bedarf allerdings einer näheren Erklärung, und wir werden später ausführlicher auf diesen Punkt zurückkommen. Hier soll mit dieser Bezeichnung weiter nichts gesagt sein, als dass die Schwefelsäure die Salze der meisten anderen Säuren in der Weise zersetzt, dass das Salz der Schwefelsäure entsteht und die andere Säure frei wird. Beispiele dieses Vorgangs bilden die Darstellung der Salzsäure und der Salpetersäure durch Einwirkung von Schwefelsäure

auf Natriumchlorid, beziehungsweise Kaliumnitrat. Die Thatsache, dass die Schwefelsäure die Salze der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure zersetzt, beweist jedoch, wie wir sehen werden, nicht, dass sie stärker ist, als diese Säuren. Ausser der Stärke der Säuren sind es noch andere Umstände, von denen es abhängt, ob solche Zersetzungen stattfinden oder nicht.

Die Schwefelsäure gibt an andere Substanzen leicht Sauerstoff ab. Sie wird dann gewöhnlich zu schwefliger Säure reduziert, die in Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt. Sowohl Schwefelwasserstoff, als Bromwasserstoff wirken, wie wir gesehen haben, auf sie ein. Im ersteren Fall sind die Produkte, welche gebildet werden, Schwefeldioxyd, Wasser und Schwefel, im letzteren Fall Schwefeldioxyd, Wasser und Brom:

$$H_2SO_4 + H_2S = 2H_2O + SO_2 + S;$$
$$H_2SO_4 + 2HBr = 2H_2O + SO_2 + Br_2.$$

Bei der Einwirkung auf Metalle bildet sie in der Regel unter Abgabe von Wasserstoff die entsprechenden Salze. Wenn aber die Temperatur hoch und die Säure konzentriert ist, so wirkt der Wasserstoff auf die Säure reduzierend. Wenn man z. B. verdünnte Schwefelsäure auf Zink einwirken lässt, so findet einfach die Ersetzung des Wasserstoffs durch das Metall statt. Wenn dagegen die Säure heiss und konzentriert ist, so entsteht immer etwas Schwefelwasserstoff. Kupfer wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Schwefelsäure ein. Behandelt man Kupfer mit heisser konzentrierter Schwefelsäure, so ist das Hauptreduktionsprodukt, welches entsteht, Schwefeldioxyd. Selbst wenn freier Wasserstoff in Schwefelsäure, die auf 160° erwärmt ist, eingeleitet wird, so reduziert derselbe die Säure zu Schwefeldioxyd. Die vollständige Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefel und Schwefelwasserstoff wird durch Jodwasserstoffsäure bewirkt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumjodid können, wie bereits früher erwähnt wurde, vier verschiedene Reak-

tionen stattfinden. Dieselben werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$H_2SO_4 + 2KJ = K_2SO_4 + 2HJ;$$
$$H_2SO_4 + 2HJ = 2H_2O + SO_2 + 2J;$$
$$H_2SO_4 + 6HJ = 4H_2O + S + 6J;$$
$$H_2SO_4 + 8HJ = 4H_2O + H_2S + 8J.$$

Auch Kohlenstoff und Schwefel wirken auf die Schwefelsäure ein und reduzieren sie zu Schwefeldioxyd. Für Schwefel wird der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O.$$

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure (s. S. 168) und bildet zwei Reihen von Salzen, normale Salze von der allgemeinen Formel M_2SO_4 und saure Salze von der allgemeinen Formel $MHSO_4$. Die Sulfate sind sehr beständige Salze. Die Salze der stärksten Basen werden selbst bei den höchsten Temperaturen nicht zersetzt. Die Salze, welche sie mit den schwächeren Basen bildet, zerfallen unter Bildung von Schwefeltrioxyd, welches selbst wieder, falls die Zersetzung bei hinreichend hoher Temperatur stattfindet, in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt.

Tetrahydroxylschwefelsäure, $OS(OH)_4$. — Diese Säure entsteht, wie bereits erwähnt wurde, durch Vereinigung der gewöhnlichen Schwefelsäure mit Wasser. Sie ist eine krystallinische Verbindung, die bei 7.5° schmilzt. Salze dieser Säure sind nicht bekannt, wenigstens keine Salze, die aus der Säure durch Ersetzung des sämtlichen Wasserstoffs hervorgehen. Es scheinen nur zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar zu sein. Diese Verbindung wird gewöhnlich durch die Formel $H_2SO_4 + H_2O$ bezeichnet und Schwefelsäurehydrat genannt.

Normale Schwefelsäure $S(OH)_6$. — Diese Verbindung wird gewöhnlich durch die Formel $H_2SO_4 + 2H_2O$ bezeichnet und, wie die vorhergehende, als ein Hydrat betrachtet.

Sie entsteht durch Vereinigung von Wasser mit gewöhnlicher Schwefelsäure. Wenn man Schwefelsäure und Wasser vermischt, so tritt die stärkste Kontraktion ein, wenn die zur Bildung dieser Verbindung erforderlichen Mengen beider Substanzen zusammengebracht werden, und es gibt andere Gründe für die Annahme, dass die Verbindung in wässriger Lösung existiert. Sie ist nicht wie die vorhergehende Verbindung ein fester Körper. Die Säure bildet keine Salze, die in einer einfachen Beziehung zu derselben stehen. Es sind jedoch einige Salze bekannt, die sich von dieser Säure ableiten, wie z. B. das Salz $K_3HS_2O_8$ und einige andere ähnliche. Die diesem Salz entsprechende Säure entsteht, wie man annimmt, aus der normalen Säure durch Austritt von Wasser in folgender Weise:

$$\begin{matrix}HO\diagdown\\HO\diagup\end{matrix}S\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}S\begin{matrix}\diagup OH\\\diagdown OH\end{matrix} = (HO)_2OS\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}SO(OH)_2 + 4H_2O.$$

Eine in dieser Weise gebildete Säure würde die Formel $H_4S_2O_8$ haben, und das Salz $K_3HS_2O_8$ ist das tertiäre Kaliumsalz dieser Säure.

Dischwefelsäure, Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$. — Diese Verbindung, auch *rauchende Schwefelsäure* und *Nordhäuser Schwefelsäure* genannt, steht in naher Beziehung zur gewöhnlichen Schwefelsäure und entsteht durch direkte Vereinigung dieser Säure mit Schwefeltrioxyd:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7.$$

Sie wird durch Destillation von Ferrosulfat, welches nicht vollkommen trocken ist, dargestellt:

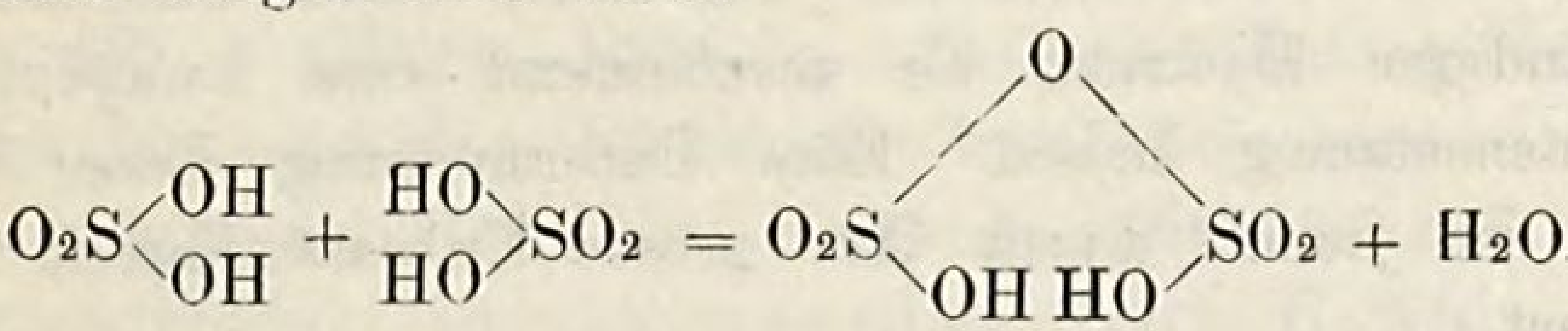
$$4FeSO_4 + H_2O = 2Fe_2O_3 + 2SO_2 + H_2S_2O_7.$$

Eine sogenannte *feste Schwefelsäure* wird jetzt nach einem unter Schwefeltrioxyd zu erwähnenden Verfahren fabriziert. Dieselbe ist im wesentlichen Dischwefelsäure.

Die Pyroschwefelsäure des Handels ist gewöhnlich eine

dicke Flüssigkeit, die an der Luft einen dicken weissen Rauch ausstösst und beim Erwärmen vollständig in gewöhnliche Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd zerfällt. Im reinen Zustand krystallisiert sie in grossen Krystallen, die bei 35° schmelzen.

Man nimmt an, dass die Beziehung zwischen Dischwefelsäure und gewöhnlicher Schwefelsäure durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:



Die Formel der Säure kann auch so geschrieben werden:

$$
\begin{array}{c}
O_2S{-}OH \\
| \\
O \\
| \\
O_2S{-}OH.
\end{array}
$$

Diese Beziehung ist derjenigen ähnlich, welche, wie man annimmt, zwischen der normalen Schwefelsäure, $S(OH)_6$, und der Säure $H_4S_2O_8$ stattfindet (s. S. 260).

Dischwefelsäure bildet normale Salze von der allgemeinen Formel $M_2S_2O_7$ und saure Salze von der allgemeinen Formel MHS_2O_7. Wenn die normalen Salze erhitzt werden, so zerfallen sie in gewöhnliche Sulfate und Schwefeltrioxyd:

$$M_2S_2O_7 = M_2SO_4 + SO_3.$$

Wenn ein saures Sulfat wie $KHSO_4$ auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so zerfällt es in Wasser und ein Disulfat:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O.$$

Schweflige Säure, H_2SO_3. — Eine Säure von der Formel H_2SO_3 ist im freien Zustand nicht bekannt, dagegen kennt man zahlreiche Salze, welche sich von dieser Säure ableiten. Man erhält sie durch Behandlung einer wässerigen

Lösung von Schwefeldioxyd mit Basen und nimmt daher an, dass die Lösung die Säure enthält, welche durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Wasser entsteht:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Sie ist jedoch so unbeständig, dass sie bei jedem Versuch, sie zu isolieren, in das Dioxyd und Wasser zerfällt. Das Dioxyd entsteht durch Verbrennen des Schwefels und durch Reduktion der Schwefelsäure. Die Säure bildet eine Anzahl unbeständiger Hydrate, die anscheinend eine komplizierte Zusammensetzung haben. Eine Untersuchung dieser Substanzen ist jedoch durch ihre grosse Unbeständigkeit sehr erschwert.

Die schweflige Säure geht leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure über. Lässt man die Lösung einige Zeit stehen, so verschwindet der Geruch des Schwefeldioxyds und die Lösung enthält dann Schwefelsäure. Schwefelsäure findet im Laboratorium oft als Reduktionsmittel Anwendung. Ein Beispiel der reduzierenden Wirkung haben wir in der Gewinnung des Selens aus seleniger Säure kennen gelernt (s. S. 242). Es findet hierbei die folgende Reaktion statt:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4; \text{ oder}$$
$$H_2SeO_3 + 2H_2SO_3 = Se + 2H_2SO_4 + H_2O.$$

Ein weiteres Beispiel ihrer reduzierenden Wirkung bildet ihre Einwirkung auf Jodsäure. Wenn eine Lösung, die Jodsäure enthält, mit schwefliger Säure versetzt wird, so wird Jod ausgeschieden, indem die folgende Reaktion stattfindet:

$$2HJO_3 + 5H_2SO_3 = H_2O + 5H_2SO_4 + J_2.$$

Wenn schweflige Säure zu einer Flüssigkeit hinzugefügt wird, die Jod suspendiert enthält, so wird das Jod in Jodwasserstoff verwandelt:

$$H_2SO_3 + H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Diese Reaktion findet nur in verdünnter Lösung statt. Kon-

zentrierte Schwefelsäure wird, wie wir gesehen haben, durch Jodwasserstoff reduziert. Auf manche Substanzen wirkt die schweflige Säure oxydierend, indem sie selbst zu unterschwefliger Säure, H_2SO_2, und Schwefelwasserstoff reduziert wird. Dies ist der Fall bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Schwefelsäure, ebenso bei der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure in Gegenwart von Chlorwasserstoff. In diesem Fall findet die folgende Reaktion statt:

$$3Zn + 6HCl + H_2SO_3 = 3ZnCl_2 + 3H_2O + H_2S.$$

Wenn die schweflige Säure mit Zink allein behandelt wird, so schreitet die Reduktion nicht so weit fort und das Reduktionsprodukt ist unterschweflige Säure, H_2SO_2:

$$Zn + H_2SO_3 = ZnSO_3 + H_2SO_2 + H_2O.$$

Wenn schweflige Säure in einem geschlossenen Rohr erhitzt wird, so zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefel:

$$3H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + H_2O + S.$$

Eine ähnliche Zersetzung erleiden auch die Salze der Alkalimetalle, z. B. Natriumsulfit:

$$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S.$$

Wenn überhaupt ein Alkalisalz irgend einer Sauerstoffsäure des Schwefels erhitzt wird, so verwandelt es sich in der Regel, soweit es durch den Sauerstoffgehalt des Salzes ermöglicht ist, in das Sulfat, indem sich zugleich die zur Bildung des Sulfats nicht erforderlichen Elemente des Salzes zu einer anderen Verbindung vereinigen.

Ebenso wie sich die Sulfite durch Annahme von Sauerstoff in Sulfate verwandeln, verwandeln sie sich durch Aufnahme von Schwefel in sogenannte Thiosulfate. Die beiden Reaktionen sind, wie es scheint, vollkommen analog:

$$Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4;$$

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3 \text{ (oder } Na_2SO_3S).$$

Die schweflige Säure bildet zwei Reihen von Salzen, die normalen Sulfite von der allgemeinen Formel M_2SO_3 und die sauren Sulfite von der allgemeinen Formel $MHSO_3$. Die-

selben sind ziemlich unbeständig, wenn auch nicht in so hohem Grade wie die Säure. Durch die meisten anderen Säuren werden sie zersetzt, wobei Schwefeldioxyd statt schwefliger Säure entsteht. Die Zersetzung des Natriumsulfits mit Salzsäure und mit Schwefelsäure wird durch die beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2;$$
$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2.$$

Die Sulfite verbinden sich wie die schweflige Säure selbst leicht mit Sauerstoff und verwandeln sich dadurch in Sulfate. Durch Aufnahme von Schwefel verwandeln sie sich, wie gesagt, in Thiosulfate.

Unterschweflige Säure, H_2SO_2. — Diese Säure wird auch hydroschweflige Säure genannt. Der Name unterschweflige Säure steht aber mit der Benennung der anderen Säuren besser in Einklang und wird jetzt vorgezogen. Man weiss von dieser Verbindung wenig. Sie entsteht durch Reduktion der schwefligen Säure, wenn man diese mit Zink behandelt:

$$Zn + 2H_2SO_3 = ZnSO_3 + H_2SO_2 + H_2O.$$

Die Reduktion wird ohne Zweifel durch den Wasserstoff bewirkt, der durch das Zink aus der schwefligen Säure ausgeschieden wird:

$$Zn + H_2SO_3 = ZnSO_3 + 2H;$$
$$H_2SO_3 + 2H = H_2SO_2 + H_2O.$$

Die unterschweflige Säure verbindet sich leicht mit Sauerstoff und geht zuerst in schweflige Säure und dann in Schwefelsäure über. Sie wirkt stärker reduzierend als die schweflige Säure. Beim Stehen an der Luft zerfällt sie. Es entsteht zuerst Thioschwefelsäure und dann schweflige Säure, Schwefel und Wasser:

$$2H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O;$$
$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O.$$

Man wird bemerken, dass die Thioschwefelsäure zur un-

terschwefligen Säure in einer ähnlichen Beziehung steht wie die Dischwefelsäure zur Schwefelsäure. Ebenso wie saure Sulfate durch Erhitzen in Disulfate verwandelt werden, so zerfallen auch die Hyposulfite, die sämtlich die Zusammensetzung $MHSO_2$ haben, in Thiosulfate und Wasser:

$$2MHSO_4 = M_2S_2O_7 + H_2O;$$
$$2MHSO_2 = M_2S_2O_3 + H_2O.$$

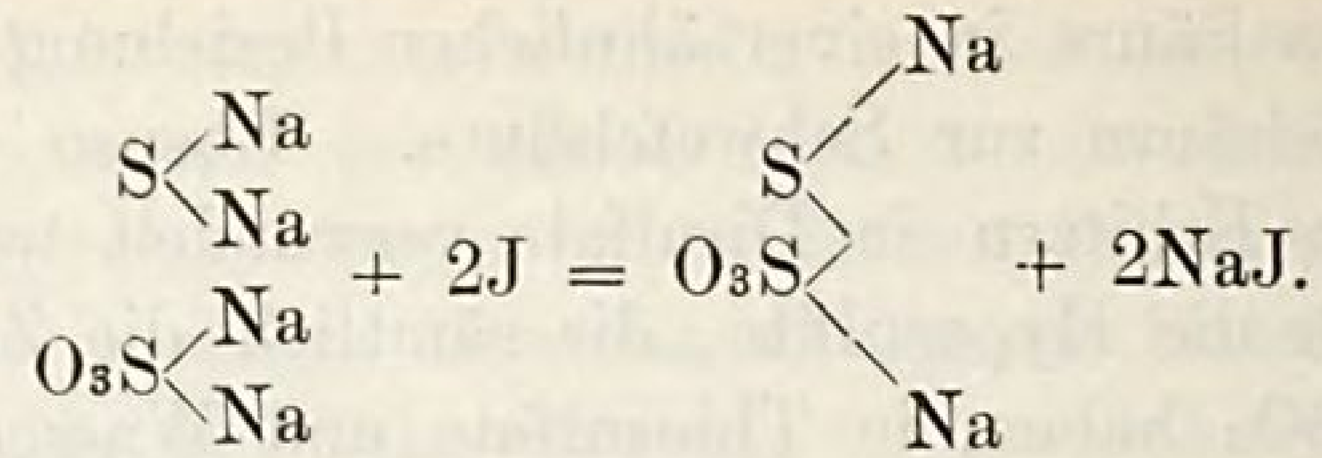
Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$. — Diese Säure wurde früher und wird zuweilen auch jetzt noch unterschweflige Säure genannt. Die Bildung ihrer Salze aus Sulfiten durch Aufnahme von Schwefel wurde bereits erwähnt, ebenso wurde auf die Analogie zwischen dieser Reaktion und der Bildung von Sulfaten aus Sulfiten durch Aufnahme von Sauerstoff hingewiesen. Sie kann als Schwefelsäure betrachtet werden, in welcher ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Daher ist der Name Thioschwefelsäure, durch den dieser Schwefelgehalt angedeutet wird (ϑεῖον ist der griechische Name für Schwefel), passender, als der Name unterschweflige Säure, durch den angedeutet werden würde, dass die Säure einen geringeren Sauerstoffgehalt hat als die schweflige Säure. Natriumthiosulfat entsteht zugleich mit dem Pentasulfid durch die Einwirkung von Schwefel auf Natriumhydroxyd:

$$6NaOH + 12S = 2Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O.$$

Diese Sulfide der Alkalimetalle gehen durch Aufnahme von Sauerstoff in die entsprechenden Thiosulfate über. Das Pentasulfid erleidet z. B. diese Umwandlung, wenn es in wässeriger Lösung der Luft ausgesetzt wird. Der Vorgang besteht darin, dass drei Schwefelatome durch drei Sauerstoffatome ersetzt werden:

$$Na_2S_5 + 3O = Na_2S_2O_3 + 3S.$$

Natriumthiosulfat entsteht ferner durch Einwirkung von Jod auf eine Lösung von Natriumsulfid und Natriumsulfit:



Die Säure selbst ist sehr unbeständig und zerfällt in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser (s. S. 227). Durch Säuren werden ihre Salze unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Der letztere erscheint in einem sehr fein verteilten Zustand in der Flüssigkeit suspendiert. Für Salzsäure wird die Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Wenn Natriumthiosulfat erhitzt wird, so zerfällt es in ähnlicher Weise wie ein Sulfit. Es entsteht eine dem Sauerstoffgehalt des Salzes entsprechende Menge Sulfat und die zur Bildung des Sulfats nicht erforderlichen Elemente vereinigen sich zu einer anderen Verbindung:

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

Andere Säuren des Schwefels. — Ueber die anderen Säuren des Schwefels ist hier nicht viel zu sagen. Wie bereits früher (S. 247) erwähnt wurde, bilden diese Säuren eine Reihe, deren Glieder in einer sehr einfachen Beziehung unter einander stehen. Diese Reihe ist die folgende:

Dithionsäure	$H_2S_2O_6$
Trithionsäure	$H_2S_3O_6$
Tetrathionsäure	$H_2S_4O_6$
Pentathionsäure	$H_2S_5O_6$.

Dithionsäure oder vielmehr ein Salz derselben erhält man durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, in welchem fein verteiltes Mangandioxyd suspendiert ist. Es findet folgende Reaktion statt:

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6.$$

Mit dem Mangansalz der Dithionsäure, welches man auf diese Weise erhält, lassen sich andere Salze der Säure darstellen. Die freie Säure zerfällt leicht in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd:

$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2.$$

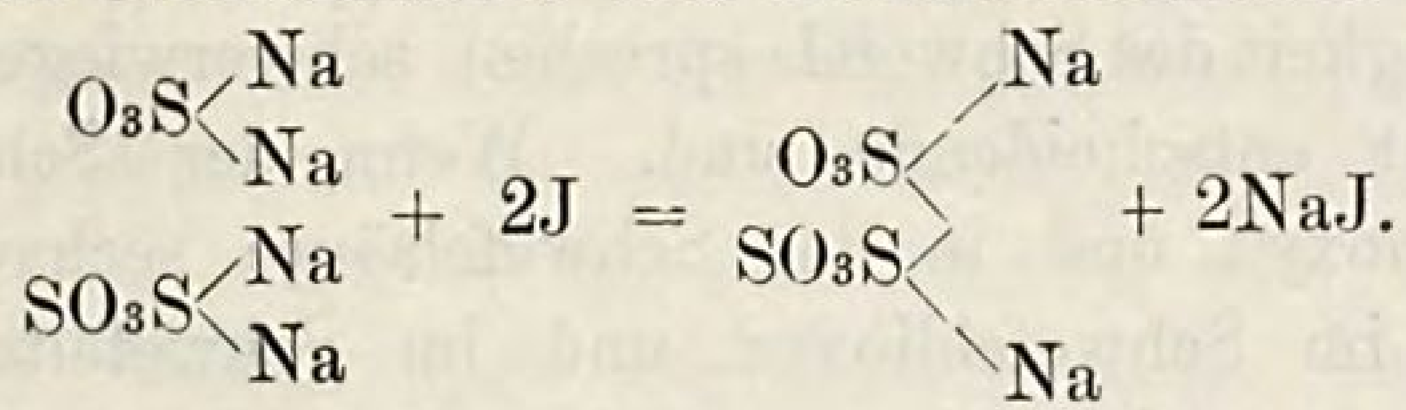
In ähnlicher Weise zerfallen auch die Salze der Säure beim Erhitzen in Sulfat und Schwefeldioxyd:

$$K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2.$$

Trithionsäure, $H_2S_3O_6$, d. h. das Kaliumsalz derselben erhält man, wenn man eine Lösung von saurem Kaliumsulfit, $KHSO_3$, mit Schwefelblumen behandelt. Es findet die folgende Reaktion statt:

$$6KHSO_3 + 2S = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O.$$

Das Natriumsalz erhält man durch Behandlung einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumthiosulfat mit Jod:



Wenn das Kalium in Lösung oder in trockenem Zustand erhitzt wird, so zerfällt es in Sulfat, Schwefeldioxyd und Schwefel:

$$K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S.$$

Wenn es mit Säuren behandelt wird, so entsteht in ähnlicher Weise statt der Trithionsäure Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Schwefel:

$$H_2S_3O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + S.$$

Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$, d. h. Salze derselben erhält man durch Behandlung von Salzen der Thioschwefelsäure mit Jod, z. B.

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Die Säure selbst ist ziemlich beständig, so dass eine verdünnte Lösung gekocht werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wenn dagegen die konzentrierte Säure erhitzt

wird, so zerfällt sie in Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Schwefel:

$$H_2S_4O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + 2S.$$

Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser.

Konstitution der Säuren des Schwefels. — Die Existenz des Oxyds SO_3 und des Jodids SJ_6 scheint zu beweisen, dass der Schwefel gegen Sauerstoff und Jod sechswertig ist. Nimmt man hierzu die Thatsachen, welche zu der Ansicht führen, dass sich die Schwefelsäure in derselben Weise von einer normalen Säure $S(OH)_6$ ableitet wie die verschiedenen Arten der Jodsäure von der normalen Säure $J(OH)_7$, so erkennt man, dass die Gründe, welche für die Annahme der Sechswertigkeit des Schwefels sprechen, schwerwiegende, wenn auch nicht entscheidende sind. Wenn der Schwefel im Schwefeltrioxyd und in der Schwefelsäure sechswertig ist, so ist er im Schwefeldioxyd und im Schwefeltetrachlorid vierwertig, im Schwefelwasserstoff und im Schwefeldichlorid zweiwertig. Wenn aber der Schwefel in der Schwefelsäure sechswertig ist, so muss die Konstitution der Säure durch die Formel

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ H-O-S-O-H \\ \| \\ O \end{array} \quad \text{oder} \quad S\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ O \\ O \end{array}\right.$$

sein. Eine solche Formel enthält offenbar die Hypothese, dass ein Sauerstoffatom, welches nur mit einem anderen Atom verbunden ist, durch zwei Affinitäten gebunden ist. Für diese Annahme haben wir jedoch keinen entscheidenden Beweis. Man kann allerdings zu Gunsten dieser Annahme den Umstand geltend machen, dass wenn der so gebundene Sauerstoff durch einwertige Atome ersetzt wird, seine Stelle stets durch zwei

von diesen Atomen eingenommen wird. Hieraus ergibt sich, dass dieselbe Kraft, welche das Sauerstoffatom gebunden hält, zwei Chloratome u. s. w. gebunden halten kann, und es ist zweckmässig, die Existenz dieser Kraft durch eine doppelte Verbindungslinie anzudeuten.

Man hat die durch obige Formel für die Struktur der Schwefelsäure ausgedrückte Ansicht durch Versuche zu bestätigen versucht. Die dabei befolgte Methode ist allerdings etwas umständlich, doch lässt sich das Wesentliche derselben leicht erklären. Wenn die Formel richtig ist, so stehen die beiden Hydroxylgruppen und ebenso die beiden Sauerstoffatome in derselben Beziehung zum Schwefel. Wenn daher entweder das eine, oder das andere dieser Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe ersetzt wird, so muss in beiden Fällen dasselbe Produkt entstehen. Oder wenn das eine Wasserstoffatom durch eine Atomgruppe und das andere durch eine andere Atomgruppe ersetzt wird, so muss es einerlei sein, in welcher Reihenfolge diese Gruppen eingeführt werden. Das Produkt muss bei beiden Fällen dasselbe sein. Angenommen, das eine Wasserstoffatom sei durch die Gruppe X, das andere durch die Gruppe Y ersetzt und das Produckt sei in dem einen Fall durch die Formel

$$\mathrm{Y{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}O{-}X},$$

in dem anderen Fall durch die Formel

$$\mathrm{X{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}O{-}Y}$$

ausgedrückt. Wenn aber die für die Schwefelsäure gegebene Formel richtig ist, so sind die beiden Verbindungen identisch. Durch Methoden, bei denen ziemlich komplizierte organische Verbin-

dungen zur Anwendung kommen, hat man die beiden Wasserstoffatome erst in der einen und dann in umgekehrter Reihenfolge durch zwei verschiedene Gruppen ersetzt, und es hat sich gezeigt, dass die beiden Produkte identisch waren. Ferner ist nachgewiesen worden, dass, wenn die beiden Hydroxylgruppen der Schwefelsäure durch Chlor ersetzt und in der entstehenden Verbindung $S\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\O_2\end{matrix}\right.$ die Chloratome durch gewisse Atomgruppen ersetzt werden, diese Gruppen direkt mit dem Schwefel und nicht mit dem Sauerstoff verbunden sind. Alles dies deutet darauf hin, dass die durch die gegebene Formel ausgedrückte Ansicht richtig ist.

Bei dem Versuch, die Konstitution der schwefligen Säure zu ermitteln, stösst man auf eine neue Schwierigkeit. Ebenso wie der mit Sauerstoff verbundene Wasserstoff ist auch der mit Schwefel verbundene Wasserstoff durch Metalle ersetzbar. Man kann sich daher die Atome der schwefligen Säure in zwei verschiedenen Arten angeordnet denken, so dass sie eine zweibasische Säure bilden. Die eine Anordnung ist ausgedrückt durch die Formel:

$$\begin{array}{c}H\\|\\O=S-O-H\\\|\\O\end{array}\text{, die andere durch die Formel }\begin{array}{c}O\\\|\\H-O-S-O-H.\end{array}$$

In der ersteren ist der Schwefel sechswertig, in der zweiten vierwertig. Dass die schweflige Säure so leicht durch direkte Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Wasser entsteht, dass sie so leicht in Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt und dass sie so leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure und durch Aufnahme von Schwefel in Thioschwefelsäure übergeht, sind Thatsachen, die zu Gunsten der zweiten Formel sprechen. Dagegen machen es gewisse Thatsachen, die man bei dem Studium der organischen Derivate der schwefligen Säure

beobachtet hat, sehr wahrscheinlich, dass die erste Formel die richtige ist. Es ist möglich, durch Reaktionen mit gewissen Kohlenstoffverbindungen eins der beiden Metallatome eines Sulfits so zu ersetzen, dass eine Verbindung von der Formel $S\left\{\begin{matrix}R\\ ONa\\ O_2\end{matrix}\right.$ entsteht. Aus dem chemischen Verhalten dieser Verbindung geht hervor, dass die Gruppe R direkt mit dem Schwefel verbunden ist. Da diese Verbindung durch direkte Ersetzung eines Natriumatoms im Sulfit entsteht, so scheint es, dass dies Natriumatom ebenfalls mit dem Schwefel verbunden war. Wenn ferner das zweite Natriumatom durch die Gruppe R ersetzt wird, so entsteht eine Verbindung von der Formel $S\left\{\begin{matrix}R\\ OR\\ O_2\end{matrix}\right.$, in welcher eine Gruppe mit dem Schwefel, die andere dagegen mit Sauerstoff verbunden ist. Nun lassen sich in die Verbindung $S\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\\ O\end{matrix}\right.$, die, wie wir sehen werden, durch Ersetzung eines Sauerstoffatoms des Schwefeldioxyds durch zwei Chloratome dargestellt wird, an Stelle der beiden Chloratome zwei Gruppen OR einführen. Die Verbindung $S\left\{\begin{matrix}OR\\ OR\\ O\end{matrix}\right.$, die man auf diese Weise erhält, hat offenbar dieselbe Zusammensetzung wie die Verbindung $S\left\{\begin{matrix}R\\ OR\\ O_2\end{matrix}\right.$, aber sie hat eine andere Konstitution als diese. Man hat gefunden, dass die beiden Verbindungen verschiedene Eigenschaften besitzen und es ist daher wahrscheinlich, dass die beiden gegebenen Formeln die Konstitution der beiden Verbindungen angeben. Da diejenige von diesen beiden Verbindungen, in welcher die Gruppe R mit dem Schwefel verbunden ist, aus Natriumsulfit durch Er-

setzung des Natriums erhalten wird, so scheint der Schluss gerechtfertigt zu sein, dass die schweflige Säure die durch die

$$\text{Formel}\ \mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}O{-}H}\ \text{oder}\ \mathrm{S}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{O_2}\end{cases}\ \text{oder}\ \mathrm{O_2S}{<}\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\ \text{ausgedrückte}$$

Konstitution hat. Man kennt übrigens zahllose Beispiele von Verbindungen, die dieselbe prozentische Zusammensetzung, aber verschiedene Konstitution besitzen, so dass es durchaus nicht unmöglich ist, dass auch eine schweflige Säure aufgefunden wird, deren Konstitution der Formel $\mathrm{OS}{<}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}$ entspricht. Substanzen, welche dieselbe Zusammensetzung, aber verschiedene Konstitution besitzen, nennt man *isomer*. Beispiele von Isomerie sind zwar unter den Verbindungen der meisten Elemente selten, dagegen gibt es deren sehr viele unter den Kohlenstoffverbindungen und bei dem Studium dieser Verbindungen hat man den Erscheinungen der Isomerie grosse Aufmerksamkeit zugewandt. Es ist möglich, dass die zweite Form der schwefligen Säure wegen des Bestrebens des Schwefels, als sechswertiges Element zu wirken, nicht existieren kann. Dies ist jedoch eine blosse Vermutung, die von geringem Wert ist, wenn es nicht gelingt, sie durch Versuche zu bestätigen. Wenn die im Vorgehenden begründete Ansicht über die Konstitution der schwefligen Säure richtig ist, so besteht die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nicht einfach in einer direkten Vereinigung von Sauerstoff und Schwefel, sondern es muss bei diesem Vorgang ein teilweises Zerfallen der schwefligen Säure und eine Wiedervereinigung der Bestandteile stattfinden:

$$\mathrm{H{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}H + O = H{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}O{-}H.}$$

Wenn diese Ansicht richtig ist, so tritt der Sauerstoff an die Stelle des Wasserstoffs und verbindet sich mit diesem und mit dem Schwefel.

Wenn die Aufnahme von Schwefel in derselben Weise, d. h. der Gleichung

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{H-O-S-H} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array} + \mathrm{S} = \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{H-O-S-S-H} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array}$$

entsprechend vor sich geht, so muss die Formel

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{H-O-S-S-H} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array}$$

die Konstitution der Thioschwefelsäure ausdrücken. Derselbe Schluss über die Konstitution der Thioschwefelsäure ergibt sich aus einem Verfahren für die Darstellung ihres Natriumsalzes. Das Verfahren besteht darin, dass man ein Gemisch von Natriumsulfid und Natriumsulfit mit Jod behandelt. Das Jod entzieht den beiden Molekülen zwei Atome Natrium und das Natriumthiosulfat entsteht wahrscheinlich dadurch, dass sich die Reste der beiden Moleküle vereinigen. Dieser Vorgang wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{array}{c} \mathrm{S}\begin{array}{l} \diagup \mathrm{Na} \\ \diagdown \mathrm{Na} \end{array} \\ \mathrm{Na} \\ | \\ \mathrm{O=S-O-Na} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array} + 2\mathrm{J} = \mathrm{O} = \begin{array}{c} \mathrm{S-Na} \\ | \\ \mathrm{S-O-Na} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array} + 2\mathrm{NaJ}.$$

Die Konstitution der Thioschwefelsäure würde dann der Formel

```
  S—H
  |
O=S—O—H
  ‖
  O
```

entsprechen, die mit der oben gegebenen übereinstimmt. Aus dem angeführten Verfahren für die Darstellung des Natriumthiosulfats könnte man übrigens auch schliessen, dass die Konstitution der Thioschwefelsäure

```
  H
  |
O=S—O—S—H
  ‖
  O
```

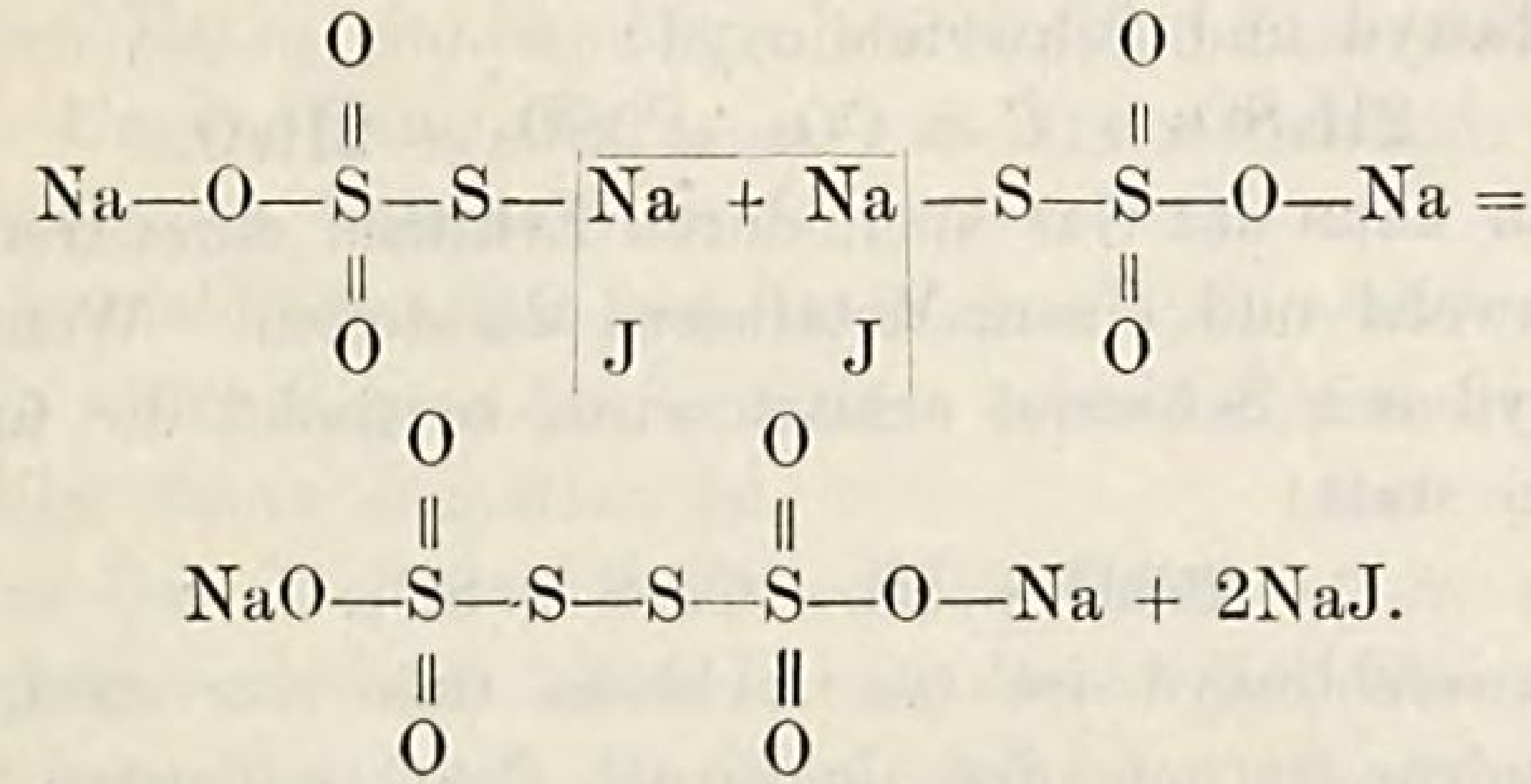
ist. Wenn nämlich das Jod dem Sulfit dasjenige Natriumatom entzieht, welches mit dem Sauerstoff verbunden ist, so würde höchst wahrscheinlich die Vereinigung der beiden Reste an dieser Stelle vor sich gehen und dann würde die Säure die durch die letzte Formel ausgedrückte Konstitution besitzen. Unsere Kenntnis der Struktur der Thioschwefelsäure ist, wie man sieht, eine sehr wenig befriedigende.

Dieselbe Bemerkung gilt für die Konstitution der übrigen Säuren des Schwefels. Das Natriumsalz der Tetrathionsäure erhält man durch Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz der Thioschwefelsäure. Wenn daher die Konstitution der letzteren Säure mit Sicherheit bekannt wäre, so würde diese Darstellung des Natriumtetrathionats einen Schluss auf die Konstitution der Tetrathionsäure gestatten. Wahrscheinlich verdient die Formel

```
      O
      ‖
H—S—S—O—H
      ‖
      O
```

für die Thioschwefelsäure vor der anderen den Vorzug. Das Jod entzieht nämlich bei seiner Einwirkung auf Natriumthiosulfat diesem Salz wahrscheinlich nicht dasjenige Natriumatom, welches mit dem Sauerstoff verbunden ist, sondern dasjenige, welches mit

dem Schwefel verbunden ist. Wenn wir dies als richtig annehmen, so müssen wir weiter schliessen, dass die Bildung der Tetrathionsäure in der durch folgende Gleichung ausgedrückten Weise stattfindet:



Nach dieser Ansicht sind in der Tetrathionsäure vier Schwefelatome durch je eine Affinität unter einander verbunden. Diese Verbindung ist jedoch verhältnismässig beständig, während die Thioschwefelsäure, in der eine ähnliche Verbindung von nur zwei Schwefelatomen angenommen wird, äusserst unbeständig ist. Welcher Wert derartigen Betrachtungen beizulegen ist, wissen wir nicht.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff. — Der Schwefel bildet, wie bereits wiederholt erwähnt worden ist, die beiden Oxyde SO_2 und SO_3, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd. Ausser diesen beiden bildet er noch ein *Sesquioxyd*, S_2O_3, und ein *Heptoxyd*, S_2O_7, über die wir jedoch verhältnismässig wenig wissen. Das am besten bekannte ist das Schwefeldioxyd.

Schwefeldioxyd, SO_2. — Diese Verbindung entsteht durch Verbrennung des Schwefels in Luft und in Sauerstoff, sowie durch Reduktion der höheren Oxyde und Säuren des Schwefels. Weil es mit Wasser schweflige Säure bildet, wird es häufig Schwefligsäureanhydrid genannt. Die Darstellung desselben ist bereits früher (s. Schwefelsäure) ausführlich

besprochen worden. Es ist hier nur noch zu bemerken, dass man es im Laboratorium gewöhnlich durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer, Kohle oder Schwefel darstellt. Bei Anwendung von Kohle erhält man ein Gemisch von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:

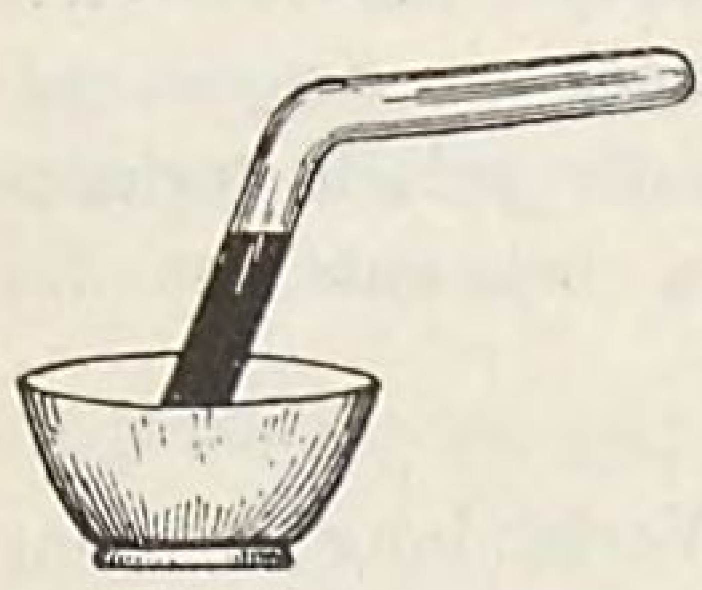
$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Man kann das Gas auch durch Erhitzen eines Gemisches von Schwefel und einem Metalloxyd darstellen. Wenn z. B. Cuprioxyd mit Schwefel erhitzt wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2.$$

Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von stechendem, erstickendem Geruch, der als Geruch des brennenden Schwefels allgemein bekannt ist. Es ist giftig und wirkt in grösseren Mengen eingeatmet tötlich. Es gibt seinen Sauerstoff nicht leicht ab, so dass brennende Körper in dem Gas erlöschen. Es verhält sich in dieser Hinsicht wie Wasser. Sein spezifisches Gewicht ist 2.24, es ist also mehr als doppelt so schwer als Luft. Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrannt wird, so nimmt das entstehende Schwefeldioxyd denselben Raum ein wie der Sauerstoff, so dass keine Aenderung des Volums stattfindet. Dies lässt sich durch den folgenden Versuch veranschaulichen. In ein gebogenes Glasrohr von der in Fig. 8 abgebildeten Form wird ein Stück Schwefel gebracht und dann wird das Rohr zur Hälfte über Quecksilber mit reinem Sauerstoff gefüllt. Erhitzt man jetzt das Rohr an der Stelle, an welcher sich der Schwefel befindet, so entzündet sich derselbe und verbrennt zu Schwefeldioxyd. Nachdem sich das Rohr auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt hat, findet man, dass das Gas denselben Raum einnimmt als vor der Verbrennung. Dies wird man mit Hilfe

Fig. 8.



der folgenden Betrachtungen leicht verstehen. Bei der Reaktion

$$S + O_2 = SO_2$$

entsteht aus jedem Molekül Sauerstoff ein Molekül Schwefeldioxyd. Da nun ein Molekül Schwefeldioxyd in Gasform denselben Raum einnimmt wie ein Molekül Sauerstoff, so ist mit der Umwandlung des Sauerstoffs in Schwefeldioxyd keine Aenderung des Volums verbunden.

Schwefeldioxyd löst sich in Wasser und bildet eine Lösung, in welcher, wie das Verhalten derselben vermuten lässt, schweflige Säure enthalten ist.

Das Gas lässt sich leicht durch Kälte allein zu einer Flüssigkeit verdichten. Man hat zu diesem Zwecke nur nötig, das trockene Gas durch ein Rohr strömen zu lassen, welches von einer Kältemischung von Eis und Salz umgeben ist. Unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur verdampft die Flüssigkeit ausserordentlich schnell. Bei dieser Verdampfung wird soviel Wärme absorbiert, dass eine Temperatur von -60^0 erzeugt und ein Teil der Flüssigkeit zum Erstarren gebracht werden kann.

Schwefeldioxyd ist sehr beständig. Wenn es jedoch unter Druck auf 1200^0 erhitzt wird, so zerfält es in Schwefel und Schwefeltrioxyd:

$$3SO_2 = 2SO_3 + S.$$

Wenn es in die Lösungen von Basen oder Karbonaten eingeleitet wird, so entstehen die entsprechenden Sulfite:

$$2KOH + SO_2 = K_2SO_3 + H_2O;$$

$$K_2CO_3 + SO_2 = K_2SO_3 + CO_2.$$

Unter gewissen Bedingungen, z. B. wenn das Gas in eine heisse Lösung eines Alkalikarbonats eingeleitet wird, entsteht ein Salz von der allgemeinen Formel $M_2S_2O_5$. Dasselbe steht zum Sulfit in derselben Beziehung wie ein Pyrosulfat zu einem Sulfat:

$$2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O;$$

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O.$$

Schwefeldioxyd findet eine ausgedehnte Anwendung zum Bleichen von Seide, Wolle, Stroh und Korbgeflecht. Es übt seine bleichende Wirkung aber nur in Gegenwart von Wasser aus, so dass das eigentliche Bleichmittel nicht das Dioxyd, sondern die schweflige Säure ist. Dass bei dem Bleichprozess Wasser gegenwärtig sein muss, ist auch sehr leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, dass Schwefeldioxyd Sauerstoff weder leicht aufnimmt, noch leicht abgibt, während die schweflige Säure leicht Sauerstoff aufnimmt. Die bleichende Wirkung besteht in manchen Fällen ohne Zweifel darin, dass die schweflige Säure den gefärbten Substanzen Sauerstoff entzieht und auf diese Weise farblose Produkte erzeugt. In anderen Fällen beruht sie auf der Bildung von Verbindungen der schwefligen Säure mit den Farbstoffen.

Schwefeldioxyd wirkt ebenso wie das Chlor nicht nur bleichend, sondern auch desinfizierend. Es hat das Vermögen, die Organismen, welche Veränderungen in organischen Substanzen erzeugen, zu zerstören. Es wirkt gährungshemmend und wird daher als Konservierungsmittel benutzt. Sein Vermögen, Krankheitskeime zu zerstören, d. h. sein Desinfektionsvermögen ist nicht so gross als häufig angenommen wird. Wenn es als Desinfektionsmittel wirken soll, so müssen viel grössere Mengen angewandt werden, als gewöhnlich geschieht.

Schwefeltrioxyd, SO_3. — Diese Verbindung wird durch Ueberleiten von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitztes fein verteiltes Platin dargestellt. Sehr leicht erhält man es durch Erhitzen von Dischwefelsäure. Dieselbe zerfällt in gewöhnliche Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd:

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3.$$

In ähnlicher Weise zerfallen die sauren Sulfate der Alkalimetalle in die entsprechenden normalen Sulfate und Schwefeltrioxyd:

$$2NaHSO_4 = Na_2SO_4 + SO_3 + H_2O.$$

Es wird jetzt im grossen durch Ueberleiten von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten, mit Platin überzogenen Asbest dargestellt. Das so erhaltene Produkt wird in gewöhnliche Schwefelsäure eingeleitet, wodurch man »feste Schwefelsäure« erhält. Dieselbe ist, wie gesagt, fast reine Dischwefelsäure, $H_2S_2O_7$.

Schwefeltrioxyd ist eine weisse krystallinische Masse, die in zwei Modifikationen zu existieren scheint. Die eine ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, die bei ungefähr 16° erstarrt. Nach den neuesten Untersuchungen existiert jedoch nur eine Modifikation des Oxyds. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, die bei 14.8° erstarrt und bei 46° siedet. In Berührung mit der Luft strömt es dicken weissen Rauch aus, der zum Teil durch Vereinigung des Oxyds mit Wasserdampf erzeugt wird. Mit Wasser vereinigt es sich sehr heftig unter starker Wärmeentwicklung (39.170 c.). Auf Substanzen, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, wirkt es in derselben Weise ein wie konzentrierte Schwefelsäure, indem es dieselben durch Entziehung von Wasserstoff und Sauerstoff verkohlt. Es wirkt jedoch in dieser Beziehung noch kräftiger als Schwefelsäure. Mit Wasser vereinigt es sich zu Schwefelsäure, weshalb es auch Schwefelsäureanhydrid genannt wird. Die Vereinigung des Schwefeltrioxyds mit Wasser ist eine Reaktion, die man häufig sowohl bei sauren Oxyden oder Säureanhydriden, als auch bei basischen Oxyden beobachtet. Wir wollen bei dieser Gelegenheit dieselbe etwas näher betrachten. Wenn Schwefeltrioxyd auf Wasser einwirkt, so findet eine bedeutende Wärmeentwickelung statt und es entstehen Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, $SO_3 + H_2O$, $SO_3 + 2H_2O$ und $SO_3 + 3H_2O$. Ebenso findet bei der Einwirkung von Calciumoxyd, CaO, auf Wasser eine starke Wärmeentwickelung statt und es entsteht eine Verbindung von der Formel $CaO + H_2O$. In dieser Formel ist jedoch nicht der

Versuch gemacht, die Natur des chemischen Vorgangs zu erklären. Dass das Wasser nicht als solches in der Verbindung enthalten ist, beweist das Verhalten der Verbindungen sowie die grosse Wärmemenge, welche bei der Vereinigung der Oxyde mit Wasser entwickelt wird. Wenn wir nun das chemische Verhalten dieser Verbindungen näher studieren, so kommen wir zu dem Schluss, dass in ihnen der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu der sogenannten Hydroxylgruppe (—O—H) verbunden enthalten ist. Diese Ansicht steht mit einer grossen Anzahl von Thatsachen in Einklang und leistet bei der Erklärung dieser Thatsachen sehr gute Dienste. Wenn also, um es zu wiederholen, ein saures Oxyd auf Wasser einwirkt, so wird es in eine Hydroxylverbindung verwandelt, welche die Eigenschaften einer Säure hat. Für Schwefeltrioxyd ist der Vorgang der folgende:

$$O = \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{S} = O + \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \\ H_2O \end{matrix} = S \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Nach dieser Annahme wird jedes Wassermolekül zersetzt und in der entstehenden Verbindung ist jedes Wasserstoffatom in Verbindung mit Sauerstoff. Derselbe Vorgang findet bei der Vereinigung von Wasser mit einem basischen Oxyd, z. B. Calciumoxyd statt:

$$Ca = O + H_2O = Ca \begin{matrix} \diagup O-H \\ \diagdown O-H \end{matrix}$$

Durch gewisse Reaktionen, die wir später kennen lernen werden, ist es möglich, den Sauerstoff in chemischen Verbindungen durch Chlor zu ersetzen, und zwar so, dass zwei Chloratome an die Stelle eines Sauerstoffatoms treten. Auch wenn der Sauerstoff der Hydroxyde durch Chlor ersetzt wird, so ist das Resultat, dass jede Hydroxylgruppe durch

ein Chloratom ersetzt wird. Dies ist leicht zu verstehen. Wenn nämlich in Calciumhydroxyd jedes Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt werden sollte, so müsste eine Verbindung von der Formel $\mathrm{Ca}\!\left\langle\begin{matrix}\mathrm{ClCl-H}\\ \mathrm{ClCl-H}\end{matrix}\right.$ entstehen. Diese würde aber in Calciumchlorid und Chlorwasserstoff zerfallen:

$$\mathrm{Ca}\!\left\langle\begin{matrix}\mathrm{ClClH}\\ \mathrm{ClClH}\end{matrix}\right. = \mathrm{Ca}\!\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. + 2\mathrm{HCl}.$$

Wenn also das Hydroxyd $\mathrm{Ca}\!\left\langle\begin{matrix}\mathrm{O-H}\\ \mathrm{O-H}\end{matrix}\right.$ in einer Weise behandelt wird, dass jedes der beiden Sauerstoffatome durch zwei Chloratome ersetzt werden müsste, so entsteht die Verbindung $\mathrm{Ca}\!\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$, die sich aus dem Hydroxyd dadurch ableitet, dass jede der beiden Hydroxylgruppen durch ein Atom Chlor ersetzt wird. Diese Thatsachen bilden eine Stütze für die Hydroxylhypothese.

Ebenso wie sich das Schwefeltrioxyd mit Wasser zu Schwefelsäure vereinigt, vereinigt es sich mit Metalloxyden zu Sulfaten. Mit Calciumoxyd z. B. vereinigt es sich zu Calciumsulfat:

$$\mathrm{CaO} + \mathrm{SO_3} = \mathrm{CaSO_4}.$$

Auch mit Chlorwasserstoffsäure vereinigt es sich zu der Verbindung $\mathrm{SO_3HCl}$. Dieser Vorgang hat Aehnlichkeit mit der Vereinigung des Schwefeltrioxyds mit Wasser:

$$\begin{array}{c}\mathrm{O}\\ \|\\ \mathrm{O=S=O}\\ \\ \end{array} + \mathrm{H-Cl} = \begin{array}{c}\mathrm{O}\\ \|\\ \mathrm{O=S-O-H.}\\ |\\ \mathrm{Cl}\end{array}$$

Die Analogie beider Vorgänge wird man aus folgender Gleichung erkennen:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{O = S = O} \end{array} + \mathrm{H—O—H} = \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{O = S—O—H.} \\ | \\ \mathrm{O} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$

Die Chlorverbindung ist gewöhnliche Schwefelsäure, in welcher eine Hydroxylgruppe durch ein Chloratom ersetzt ist. Wenn dieselbe mit Wasser behandelt wird, so geht sie unter Bildung von Chlorwasserstoff in Schwefelsäure über:

$$\mathrm{S}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{OH} \\ \mathrm{O_2} \end{array}\right. + \mathrm{HOH} = \mathrm{S}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{OH} \\ \mathrm{OH} \\ \mathrm{O_2} \end{array}\right. + \mathrm{HCl.}$$

Säurechloride des Schwefels. — In der Einleitung zu diesem Kapitel wurden gewisse Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Chlor erwähnt, die als Säurechloride bezeichnet werden, weil sie in Berührung mit Wasser Säuren bilden.

Streng genommen gehören alle Verbindungen des Schwefels mit Chlor zu dieser Gruppe, man bezeichnet mit dem Namen Säurechloride jedoch gewöhnlich nur diejenigen Verbindungen, welche sich von den Säuren durch Ersetzung von Hydroxyl durch Chlor ableiten. Das Säurechlorid der Schwefelsäure ist $SO_2\langle{}^{Cl}_{Cl}$, also Schwefelsäure, in welcher die beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind. Die Verbindung $SO\langle{}^{Cl}_{Cl}$ steht in derselben Beziehung zu einer schwefligen Säure $SO\langle{}^{OH}_{OH}$, welches allerdings wahrscheinlich nicht die gewöhnliche schweflige Säure ist. Da die beiden Verbindungen $SO_2\langle{}^{Cl}_{Cl}$ und $SO\langle{}^{Cl}_{Cl}$, d. h. Schwefelsäure

und schweflige Säure, in der beide Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind, bekannt sind, ist zu vermuten, dass auch die beiden Verbindungen $SO_2\langle^{Cl}_{OH}$ und $SO\langle^{Cl}_{OH}$ existieren, d. h. Verbindungen, die sich von den beiden Säuren dadurch ableiten, dass nur eine der beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt ist. Die erstere dieser beiden Verbindungen ist bekannt, die letztere dagegen nicht.

Thionylchlorid, $SOCl_2$, entsteht aus Schwefeldioxyd, indem ein Sauerstoffatom desselben durch zwei Chloratome ersetzt wird. Dies geschieht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, PCl_5, eine Verbindung, die ihr Chlor ganz oder teilweise leicht gegen Sauerstoff austauscht und die daher eine ausgegehnte Anwendung findet, um den Sauerstoff chemischer Verbindungen durch Chlor zu ersetzen. Mit Schwefeldioxyd findet die folgende Reaktion statt:

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Natriumsulfit in folgender Weise:

$$SO(ONa)_2 + PCl_5 = SOCl_2 + 2NaCl + POCl_3.$$

Um diese Reaktion zu verstehen, erscheint es notwendig, das Natriumsulfit durch die angegebene Formel zu bezeichnen. die allerdings wie man sich erinnern wird, wahrscheinlich nicht die Konstitution der schwefligen Säure ausdrückt. Möglicherweise ist die Reaktion verwickelter, als es die Gleichung ausdrückt. Vielleicht wird zuerst Schwefeldioxyd abgegeben und dieses wirkt auf das Pentachlorid ein.

Thionylchlorid ist eine Flüssigkeit von eigentümlichem starkem Geruch. Durch Einwirkung von Wasser auf Thionylchlorid entsteht Schwefeldioxyd und Salzsäure:

$$SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl.$$

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, entsteht durch direkte Einwirkung von Chlor auf Schwefeldioxyd im Sonnenlicht. Der

Vorgang ist ein ähnlicher wie die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2;$$
$$SO_2 + O = SO_3.$$

Man bereitet es am besten durch Erhitzen der Verbindung $SO_2\langle^{Cl}_{OH}$ auf 170°—180°. Dieselbe zerfällt bei dieser Temperatur in folgender Weise;

$$2SO_2\langle^{Cl}_{OH} = H_2SO_4 + SO_2Cl_2.$$

Es ist eine Flüssigkeit, die leicht durch Wasser in folgender Weise zersetzt wird:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2(OH)_2 + 2HCl.$$

Wenn nur die Hälfte der zu dieser Reaktion erforderlichen Wassermenge angewandt wird, so entsteht *Chlorsulfonsäure*, $SO_2\langle^{Cl}_{OH}$:

$$SO_2\langle^{Cl}_{Cl} + H_2O = SO_2\langle^{Cl}_{OH} + HCl.$$

Chlorsulfonsäure, *Sulfurylhydroxychlorid*, $SO_2\langle^{Cl}_{OH}$, entsteht durch direkte Vereinigung von Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd:

$$SO_3 + HCl = SO_2\langle^{Cl}_{OH},$$

sowie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure:

$$SO_2\langle^{OH}_{OH} + PCl_5 = SO_2\langle^{Cl}_{OH} + POCl_3 + HCl.$$

Von Wasser wird diese Säure ebenso wie Sulfurylchlorid unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt.

Verbindungen des Selens und Tellurs mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff. — Die Ver-

bindungen des Selens und des Tellurs sollen in diesem Buche nicht erschöpfend, aber doch ausführlich genug behandelt werden, um die Analogie zwischen ihnen und den entsprechenden Verbindungen des Schwefels hervortreten zu lassen. In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde gesagt, dass Selen und Tellur Sauerstoffverbindungen bilden, die dem Schwefeldioxyd und dem Schwefeltrioxyd entsprechen. Vom Tellur sind beide Oxyde bekannt, vom Selen kennt man dagegen nur das Dioxyd. Die der schwefligen Säure und der Schwefelsäure entsprechenden Säuren sind dagegen von beiden Elementen bekannt.

Selenige Säure, H_2SeO_3. — Diese Verbindung erhält man durch Oxydation von Selen in Gegenwart von Wasser oder durch Lösen von Selendioxyd in Wasser. Sie ist eine krystallinische Substanz, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und beim Erhitzen in Selendioxyd und Wasser zerfällt. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, die sauren Selenite, $MHSeO_3$, und die normalen Selenite, Me_2SeO_3. Während die Säure und ihre Salze der schwefligen Säure und den Sulfiten analog zusammengesetzt sind, weicht die Säure in ihrem Verhalten wesentlich von der schwefligen Säure ab. Die schweflige Säure geht, wie wir gesehen haben, leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure über. Die selenige Säure dagegen gibt ihren Sauerstoff sehr leicht ab. Das Selen hat eine viel geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Schwefel. Wenn eine Lösung von seleniger Säure mit Schwefeldioxyd behandelt wird, so wird sie zu Selen reduziert:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se.$$

Auf welche Weise man zu dem Schluss gekommen ist, dass die Konstitution der schwefligen Säure der Formel $SO_2\langle^{H}_{OH}$ entspricht, ist bei der schwefligen Säure auseinandergesetzt worden. Wenn man dasselbe Verfahren auf die selenige

Säure anwendet, so kommt man zu dem Schluss, dass die Konstitution dieser Säure der Formel $SeO\langle^{OH}_{OH}$ entspricht.

Selensäure, H_2SeO_4, entsteht durch Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel, z. B. Salpeter oder Chlor und Brom in wässriger Lösung auf Selen. Mit Chlor findet die folgende Reaktion statt:

$$Se + 6Cl + 4H_2O = H_2SeO_4 + 6HCl.$$

Sie ist eine ähnliche Flüssigkeit wie Schwefelsäure. Sie geht leicht durch Abgabe von Sauerstoff in selenige Säure über und kann daher nicht durch Eindampfen in wasserfreiem Zustand erhalten werden. Hierdurch unterscheidet sie sich wesentlich von der Schwefelsäure. Sie gibt ihren Sauerstoff an andere Substanzen viel leichter ab als die Schwefelsäure. Dies zeigt sich in der Art und Weise, wie sie auf Salzsäure einwirkt:

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Schwefelsäure wirkt auf Salzsäure nicht ein, dagegen auf Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, und zwar in ähnlicher Weise wie die Selensäure auf Chlorwasserstoff:

$$H_2SO_4 + 2HBr = SO_2 + Br_2 + 2H_2O.$$

Der einzige Unterschied zwischen beiden Reaktionen besteht darin, dass die schweflige Säure in Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt, während die selenige Säure als solche gelöst bleibt.

Selendioxyd, SeO_2. — Diese Verbindung erhält man durch Verbrennen von Selen oder durch Erhitzen von seleniger Säure. Es ist eine feste krystallinische Substanz, die sich verflüchtigt, ohne zu schmelzen und ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es löst sich leicht in Wasser auf, indem es sich mit demselben zu seleniger Säure vereinigt. In Berührung mit Substanzen, die Sauerstoff aufzunehmen vermögen, wird es leicht zu Selen reduziert. Wenn man es daher sublimiert, so können Staubteilchen eine teilweise Re-

duktion bewirken, und das Produkt ist dann nicht weiss wie das reine Oxyd, sondern es ist durch Selenteilchen gefärbt.

Säurechloride des Selens. — Das Selen bildet mit Sauerstoff und Chlor ähnliche Verbindungen wie der Schwefel. Die wichtigste derselben ist das *Selenylchlorid* oder Selenoxychlorid, $SeOCl_2$. Dasselbe entsteht durch Vereinigung von Selentetrachlorid mit Selendioxyd:

$$SeCl_4 + SeO_2 = 2SeOCl_2.$$

Durch Wasser wird es unter Bildung von seleniger Säure und Salzsäure zersetzt:

$$SeO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HOH \\ HOH\end{matrix} = SeO\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2HCl.$$

Selendioxyd verbindet sich ebenso wie Schwefeltrioxyd mit Chlorwasserstoff. Die entstehenden Verbindungen haben die den Formeln $SeO_2 . 2HCl$ und $SeO_2 . 4HCl$ entsprechende Zusammensetzung. Die erstere dieser beiden Verbindungen ist wahrscheinlich ein Chlorid der selenigen Säure von der durch die Formel $\begin{matrix}Cl \diagdown \\ Cl \diagup\end{matrix} Se \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}$ ausgedrückten Konstitution. Die Konstitution der zweiten Verbindung entspricht wahrscheinlich der Formel $\begin{matrix}H—(Cl_2)\diagdown \\ H—(Cl_2)\diagup\end{matrix} Se \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}$.

Tellurige Säure, H_2TeO_3. — Tellurige Säure entsteht durch Behandlung von Tellurtetrachlorid mit Wasser. Es ist möglich, dass zuerst normale tellurige Säure, $Te(OH)_4$ entsteht und dass diese in tellurige Säure, H_2TeO_3, und Wasser zerfällt:

$$Te\left\{\begin{matrix}Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl\end{matrix}\right. + \begin{matrix}HOH \\ HOH \\ HOH \\ HOH\end{matrix} = Te\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ OH \\ OH\end{matrix}\right. + 4HCl;$$

$$Te\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ OH \\ OH\end{matrix}\right. = Te\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ O\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Das Kaliumsalz der Säure erhält man durch Zusammenschmelzen von Tellurdioxyd und Kaliumkarbonat:

$$K_2CO_3 + TeO_2 = K_2TeO_3 + CO_2.$$

Aus einer wässerigen Lösung dieses Salzes wird durch Salpetersäure tellurige Säure gefällt:

$$K_2TeO_3 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2TeO_3.$$

Sie ist eine feste Substanz, die leicht Wasser abgibt und in Tellurdioxyd übergeht.

Tellursäure, H_2TeO_4. — Diese Säure wird durch Zusammenschmelzen von telluriger Säure mit Salpeter und anderen Oxydationsmitteln dargestellt. Wenn die Lösung der Säure zur Krystallisation eingedampft wird, so scheidet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung H_6TeO_6 aus, die wahrscheinlich als normale Tellursäure zu betrachten ist. Wenn dieselbe auf etwas über 100° erhitzt wird, so verliert sie Wasser und geht in die der gewöhnlichen Schwefelsäure entsprechende Säure H_2TeO_4 über, von der sich die meisten Tellurate ableiten:

$$Te(OH)_6 = TeO_2(OH)_2 + 2H_2O.$$

Wird diese Säure auf ungefähr 160° erhitzt, so zerfällt sie in Tellurtrioxyd und Wasser:

$$TeO_2(OH)_2 = TeO_3 + H_2O.$$

Die meisten Tellurate sind Salze der Säure H_2TeO_4, einige dagegen leiten sich von komplizierteren Formen der Säure ab. Eine derselben entspricht in ihrer Zusammensetzung der Dischwefelsäure. Eine andere leitet sich von vier Molekülen normaler Tellursäure, $Te(OH)_6$, durch Austritt von elf Molekülen Wasser ab:

$$4Te(OH)_6 = Te_4O_{11}(OH)_2 + 11H_2O.$$

Oxyde des Tellurs. — Tellurdioxyd erhält man durch Verbrennen von Tellur oder durch Oxydation desselben mit Salpetersäure, auch durch Zersetzung der tellurigen Säure

durch Wärme. Es krystallisiert und löst sich nur wenig in Wasser.

Das *Trioxyd*, TeO_3, erhält man, wenn man Tellursäure auf eine hohe Temperatur erhitzt. In seinem Verhalten unterscheidet es sich vom Schwefeltrioxyd sehr bedeutend. Während sich das letztere sehr leicht mit Wasser, mit Metalloxyden und mit Chlorwasserstoff vereinigt, wirkt das erstere nicht leicht auf diese Substanzen ein. Es ist sowohl in heissem als in kaltem Wasser löslich.

Sulfotellursäure ist eine von den auf S. 172 erwähnten Säuren, die statt Sauerstoff Schwefel enthalten. Die Säure selbst ist nicht bekannt, aber ein Kaliumsalz derselben von der Formel K_2TeS_4. Dasselbe unterscheidet sich von dem Salz der Sauerstoffsäure, K_2TeO_4, nur dadurch, dass es an Stelle des Sauerstoffs Schwefel enthält.

Familie VI, Gruppe A.

Die Gruppe A der Familie VI umfasst die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran. Sie haben alle einige Aehnlichkeit mit den Elementen der Schwefelgruppe, unterscheiden sich aber andererseits von diesen sehr wesentlich, indem sie Verbindungen bilden, für die es keine entsprechenden Verbindungen der Elemente der Schwefelgruppe gibt. Sie stehen zu den Elementen der Schwefelgruppe in einer ganz ähnlichen Beziehung wie das Mangan zu den Elementen der Chlorgruppe. Die Aehnlichkeit mit dem Schwefel zeigt sich hauptstächlich darin, dass sie Säuren von den Formeln H_2CrO_4, H_2MoO_4, H_2WO_4 und H_2UO_4, sowie die Trioxyde CrO_3, MoO_3, WO_3 und UO_3 bilden. Die meisten dieser Säuren bilden Salze von ziemlich komplizierter Zusammensetzung, doch lassen sich dieselben sämtlich nach der bei der Ueberjodsäure befolgten Methode erklären. Die gewöhnlichen Salze der Chromsäure leiten sich von der Dichromsäure ab,

welche der Dischwefelsäure entsprechend zusammengesetzt ist. Sie haben die allgemeine Formel $M_2Cr_2O_7$. Die Salze der Molybdänsäure entsprechen teils der einfachen Formel der Säure, H_2MoO_4, teils der Dimolybdänsäure, $H_2Mo_2O_7$, teils noch komplizierteren Formen der Säure. Sehr mannigfaltig sind die Formeln der Salze der Wolframsäure, sie lassen sich jedoch sämtlich auf die Formel H_2WO_4 zurückführen. Die Uransäure endlich bildet Salze, die sich grösstenteils von der Diuransäure, $H_2U_2O_7$, ableiten. Auf die wichtigsten dieser Verbindungen werden wir später zurückkommen.

Wenn die Säuren des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans Sauerstoff verlieren, so entstehen Verbindungen, welche nur in geringem Grade oder gar nicht den Charakter einer Säure besitzen. Die niederen Oxyde des Chroms bilden mit Säuren Salze, die mit den Salzen des Aluminiums, des Eisens und des Mangans Aehnlichkeit haben. Die Chromate geben ihren Sauerstoff sehr leicht in Gegenwart von Säuren ab, mit denen das Chrom als basenbildendes Element Salze bilden kann. Wenn z. B. Kaliumchromat, K_2CrO_4, in Gegenwart mit irgend einer Substanz, die Sauerstoff aufzunehmen vermag, mit Salzsäure behandelt wird, so findet die folgende Zersetzung statt:

$$2K_2CrO_4 + 10HCl = 4KCl + 2CrCl_3 + 5H_2O + 3O.$$

Mit Schwefelsäure findet die folgende Reaktion statt:

$$2K_2CrO_4 + 5H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O + 3O.$$

In beiden Fällen tritt das Chrom als basenbildendes dreiwertiges Element an die Stelle von drei Atomen Wasserstoff in die Salzsäure, beziehungsweise die Schwefelsäure ein. Molybdän und Wolfram bilden keine derartigen Salze, sie besitzen, wie es scheint, keine basischen Eigenschaften. Uran dagegen bildet einige Salze, die sich von allen gewöhnlichen einfachen Metallsalzen in einer eigentümlichen Weise unterscheiden. Es sind dies die sogenannten *Uranylsalze*, die aus den Säuren dadurch hervorgehen, dass der Wasserstoff der-

selben ganz oder teilweise durch die zweiwertige Gruppe UO_2 ersetzt wird. Das Nitrat z. B. hat die Formel $(UO_2)(NO_3)_2$, das Sulfat die Formel $(UO_2)SO_4$, u. s. w. Diese Salze leiten sich von der Verbindung $UO_2(OH)_2$ ab, welche die Eigenschaften einer Base, unter Umständen aber auch die Eigenschaften einer Säure besitzt.

FÜNFZEHNTES KAPITEL.

Stickstoff. Luft.

Stickstoff, N (A.G. 14.01).

Allgemeines. — Der Stickstoff steht zu einer Gruppe von Elementen in einer ganz ähnlichen Beziehung wie der Sauerstoff zur Schwefelgruppe und das Fluor zur Chlorgruppe. Er hat mit den Gliedern der Gruppe eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit, doch unterscheidet er sich von denselben auch wieder wesentlich. Seiner Stellung im periodischen System entsprechend ist der Stickstoff gegen Wasserstoff dreiwertig, wie die Formel NH_3 zeigt, gegen Sauerstoff dagegen dreiwertig und fünfwertig, wie die Formeln N_2O_3 und N_2O_5 zeigen. Die Wasserstoffverbindung hat einen ganz anderen Charakter als die Wasserstoffverbindungen von Chlor und Schwefel. Während nämlich diese den Charakter von Säuren haben, besitzt die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs in hohem Grade den Charakter einer Base, die allerdings in einer etwas anderen Weise als die Metallhydroxyde in Berührung mit Säuren Salze bildet. Die beiden erwähnten Oxyde sind Säureanhydride, die entsprechenden Säuren sind die salpetrige Säure, HNO_2, und die Salpetersäure, HNO_3.

Vorkommen des Stickstoffs. — Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckten Lavoisier und Scheele, dass die Luft aus zwei Gasen besteht, von denen das eine Sauerstoff ist. Sie zeigten, dass das Gas, welches übrigbleibt, wenn man der Luft den Sauerstoff entzieht, nicht imstande

ist, die Verbrennung und die Atmung zu unterhalten. Das Gas wurde zuerst *Azote* (von α privativum und ζωτικός, das Leben erhaltend, gebildet) genannt, und dieser Name ist noch in Frankreich in Gebrauch. Daher wird auch der Stickstoff in diesem Land mit dem Symbol Az anstatt des sonst gebräuchlichen N bezeichnet. Dies ist der einzige Fall, dass ein Element in verschiedenen Ländern mit verschiedenen Symbolen bezeichnet wird. Später wurde dem Element der Name *nitrogène* beigelegt, weil es ein Bestandteil des Salpeters ist (*nitrum*, Salpeter, γεννάω, ich erzeuge). Der Stickstoff kommt im freien Zustand in der Luft und chemisch gebunden in einer grossen Anzahl von Verbindungen in der Natur vor. Er ist Bestandteil der Nitrate, d. h. der Salze der Salpetersäure, z. B. des Kaliumnitrats, KNO_3, und des Natriumnitrats, $NaNO_3$, der in grossen Mengen in Chile vorkommt und daher Chilesalpeter genannt wird. Er ist ferner Bestandteil des Ammoniaks, einer Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff von der Formel NH_3. Ammoniak kommt in geringer Menge in der Luft vor und bildet sich unter verschiedenen, später zu erörternden Bedingungen. Auch viele tierische Substanzen enthalten Stickstoff.

Darstellung. — Man stellt den Stickstoff am bequemsten dar, indem man in einem geschlossenen Gefäss eine Substanz verbrennt, die kein gasförmiges Verbrennungsprodukt liefert, oder indem man Luft über eine Substanz leitet, die sich mit dem Sauerstoff vereinigt. Um ihn in der ersten Art darzustellen, verbrennt man am zweckmässigsten Phosphor, der leicht brennt und ein festes, in Wasser lösliches Verbrennungsprodukt liefert. Man bringt zu diesem Zweck ein Stück Phosphor in ein auf Wasser schwimmendes Gefäss, entzündet ihn und stülpt eine Glocke darüber. Sobald der Sauerstoff verbraucht ist, hört die Verbrennung auf. Das Gefäss enthält dann den Stickstoff der Luft und die Wände

desselben sind mit einer dünnen Schicht von Phosphorpentoxyd, P_2O_5 bedeckt. Dies löst sich sehr schnell im Wasser auf, indem es sich mit demselben zu Phosphorsäure vereinigt. Will man den Stickstoff in der zweiten Art darstellen, so leitet man am besten Luft über erhitztes Kupfer, welches sich leicht mit dem Sauerstoff der Luft verbindet. Eine andere gute Methode besteht darin, dass man in einem Gefäss, in welches die Luft eintreten, aus dem aber das eingeschlossene Gas nicht entweichen kann, Luft mit Kupferdrehspänen in Berührung bringt, die zum Teil mit einer Lösung von Ammoniak bedeckt sind. Dies Gemisch absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff. Der Stickstoff kann auch aus anderen Substanzen als Luft gewonnen werden. Wenn z. B. Chlor in eine wässerige Lösung von Ammoniak eingeleitet wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$NH_3 + 3Cl = N + 3HCl.$$

Die Salzsäure verbindet sich mit Ammoniak zu Ammoniumchlorid, NH_4Cl:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Der Stickstoff ist also das einzige gasförmige Produkt, welches bei dieser Reaktion entsteht. Dieser Versuch ist aber mit Gefahr verbunden. Wenn nämlich sämtliches Ammoniak verwandelt ist und mit dem Einleiten von Chlor fortgefahren wird, so entsteht eine ausserordentlich explosive Verbindung von Stickstoff und Chlor. Endlich erhält man Stickstoff durch Erhitzen von trockenem oder gelöstem Ammoniumnitrit, NH_4NO_2. Die Verbindung zerfällt in Wasser und Stickstoff:

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2.$$

Der aus der Luft dargestellte Stickstoff ist niemals ganz rein, da in der Luft ausser Sauerstoff und Stickstoff stets noch andere Substanzen enthalten sind. Einige derselben lassen sich allerdings ohne erhebliche Schwierigkeiten entfernen, andere dagegen nicht.

Eigenschaften. — Der Stickstoff ist ein farbloses, geschmackloses und geruchloses Gas. Es ist durch sehr starke Abkühlung und hohen Druck in eine Flüssigkeit verwandelt worden. Die Flüssigkeit erstarrt bei —214°. Ein Liter Stickstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.257 g. Sein spezifisches Gewicht ist 0.971. Er ist nicht brennbar und unterhält auch die Verbrennung nicht. Dass er nicht brennbar ist, ist selbstverständlich. Denn wenn er es wäre, d. h. wenn er sich mit dem Sauerstoff bei höherer Temperatur vereinigte, so würde dieser Verbrennungsprozess längst stattgefunden haben und eins der beiden Gase und das Verbrennungsprodukt würden die Bestandteile der Luft sein. Der Stickstoff verbindet sich überhaupt nicht leicht mit anderen Elementen. Nur bei sehr hoher Temperatur vereinigt er sich mit einigen Elementen. Ebensowenig wie er die Verbrennung unterhält, unterhält er die Atmung. Die Tiere würden im Stickstoff sterben, nicht weil derselbe in irgend einer Weise giftig ist, sondern einfach aus Mangel an Sauerstoff. Als Bestandteil der Luft wirkt er günstig, indem er den Sauerstoff verdünnt. Wenn die Luft ausschliesslich aus Sauerstoff bestände, so würden alle Verbrennungsprozesse bedeutend lebhafter sein. Welchen Einfluss die fortgesetzte Einatmung von Sauerstoff auf die Tiere ausüben würde, lässt sich nicht sagen.

Die Luft. — Die Atmosphäre der Erde, gewöhnlich die Luft genannt, besteht im wesentlichen aus den beiden Elementen Stickstoff und Sauerstoff und zwar dem Volume nach aus 79 Teilen Stickstoff und 21 Teilen Sauerstoff, dem Gewicht nach aus 77 Prozent Stickstoff und 23 Prozent Sauerstoff. Man hat gefunden, dass die Luft überall im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung hat. Nichtsdestoweniger hat sich aus sehr genauen Analysen ergeben, dass die Zusammensetzung geringen Schwankungen unterworfen

ist. Ob die Luft eine chemische Verbindung oder ein mechanisches Gemenge ist, lässt sich nur durch eine sorgfältige Untersuchung entscheiden. Dass sie nur ein Gemenge ist, ergibt sich aus folgenden Thatsachen:

(1) Wenn man Sauerstoff und Stickstoff in demselben Verhältnis, in welchem sie in der Luft enthalten sind, mit einander mischt, so erhält man ein Gemenge, welches sich von der Luft in keiner Weise unterscheidet. Bei dem Mischen der Gase beobachtet man nichts, was auf eine chemische Vereinigung derselben hindeuten könnte. Die chemische Vereinigung zweier Elemente ist in der Regel mit Wärmeentwickelung verbunden, und wo immer ein chemischer Vorgang stattfindet, tritt eine Aenderung in der Temperatur der Substanzen ein. Bei dem Vermischen von Sauerstoff und Stickstoff findet jedoch keine Aenderung in der Temperatur der Gase statt.

(2) Die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung ist konstant. Das Gesetz der bestimmten Proportionen stützt sich auf eine sehr grosse Anzahl von Beobachtungen, und in allen Fällen, in denen unzweifelhaft ein chemischer Vorgang stattfindet, verbinden sich die Substanzen immer genau in demselben Verhältnis, um dasselbe Produkt zu bilden. Schwankungen in der Zusammensetzung einer chemischen Verbindung gibt es nicht. Da sich aber die Zusammensetzung der Luft je nach Umständen etwas ändert, so kann diese Thatsache als ein Beweis dafür angesehen werden, dass die Luft keine chemische Verbindung ist.

(3) Die Luft ist in Wasser etwas löslich. Wenn man die gelöste Luft aus dem Wasser austreibt und analysiert, so findet man, dass ihre Zusammensetzung von der Zusammensetzung der gewöhnlichen Luft abweicht. Sie besteht nicht wie diese, aus annährend 4 Volumen Stickstoff und 1 Volum Sauerstoff, sondern aus 1.87 Volumen Stickstoff und 1 Volum Sauerstoff. Die in Wasser gelöste Luft enthält also viel mehr Sauerstoff als die gewöhnliche Luft, und zwar aus

dem Grunde, weil der Sauerstoff in Wasser leichter löslich ist als der Stickstoff. Wenn man daher Luft mit Wasser schüttelt, so wird mehr Sauerstoff als Stickstoff gelöst. Wenn die beiden Gase chemisch verbunden wären, so müsste man erwarten, dass sich die Verbindung löst, ohne dass sie eine Aenderung der Zusammensetzung erleidet.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich, dass Stickstoff und Sauerstoff in der Luft nicht chemisch verbunden, sondern nur mit einander gemischt sind.

Da durch die Vorgänge der tierischen Atmung, der Verbrennung und der Verwesung fortwährend ungeheure Mengen von Sauerstoff verbraucht werden, so liegt die Frage sehr nahe, ob die Menge des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs abnimmt. Man hat über diesen Punkt einige interessante Rechnungen angestellt, durch deren Ergebnis die Frage verneint wird. Die Ausdehnung der Atmosphäre und die Menge des in derselben enthaltenen Sauerstoffs lässt sich leicht annähernd schätzen. Wenn man annimmt, die Erde sei von 1000 Millionen Menschen bewohnt, so würde die Menge des Sauerstoffs, welche durch die Atmung derselben in einem Jahr verbraucht wird, um ungefähr $\frac{1}{3\,800\,000}$ der Gesamtmenge betragen. Nimmt man ferner an, der durch die Atmung der übrigen lebenden Wesen, durch die Verbrennungs- und Verwesungsvorgänge verbrauchte Sauerstoff sei das Neunfache von der durch die Atmung der Menschen verbrauchte Menge, so würde der in einem Jahr verbrauchte Sauerstoff $\frac{1}{380\,000}$ der Gesamtmenge betragen. Die Abnahme der Sauerstoffmenge im Laufe von 1800 Jahren würde nur 0.1 Prozent betragen. Ob eine solche Abnahme stattgefunden hat oder nicht, lässt sich natürlich nicht sagen, da genaue Analysen erst seit verhältnismässig wenigen Jahren gemacht worden sind. Wahrscheinlich nimmt aber der Sauerstoffgehalt der

Luft nicht ab. Es ist bekannt, dass durch den Prozess des Pflanzenlebens aus gewissen Verbindungen Sauerstoff ausgeschieden und der Luft zugeführt wird. Die Pflanzen zerlegen das in der Luft enthaltene Kohlendioxyd, indem sie den Kohlenstoff und einen Teil des Sauerstoffs aufnehmen, den Rest des Sauerstoffs dagegen an die Luft zurückgeben, so dass durch die Vegetation der Luft fortwährend Sauerstoff zugeführt wird.

Analyse der Luft. — Die ältesten Bestimmungen der Zusammensetzung der Luft wurden von Priestley, Lavoisier und Scheele in der Weise ausgeführt, dass sie in einer abgesperrten Luftmenge Substanzen verbrannten. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Luft dem Raum nach aus $\frac{1}{5}$ Sauerstoff und $\frac{4}{5}$ Stickstoff besteht. Heute würden wir, um die Zusammensetzung der Luft zu bestimmen, in folgender Weise verfahren. Eine *qualitative Analyse* würde leicht die Anwesenheit von Stickstoff und Sauerstoff erweisen. Wenn eine Lösung von Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, sogenanntes Kalkwasser, oder eine Lösung von Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, der Luft ausgesetzt wird, so wird dieselbe trübe und es entsteht in derselben ein Niederschlag. Weder Stickstoff, noch Sauerstoff, noch auch ein künstliches Gemisch beider Gase erzeugt diese Veränderung. Man hat ermittelt, dass diese Veränderung durch die Anwesenheit einer geringen Menge einer gasförmigen Verbindung, des Kohlendioxyds, CO_2, bewirkt wird. Wenn Calciumchlorid oder Phosphorpentoxyd der Luft ausgesetzt wird, so wird es alsbald feucht und zerfliesst nach einiger Zeit. Diese Wirkung wird durch Wasserdampf bewirkt, der in der Luft enthalten ist. Durch andere Methoden, die hier nicht näher beschrieben zu werden brauchen, lässt sich nachweisen, dass in der Luft ausser den genannten noch verschiedene andere Substanzen enthalten sind. Zu denselben gehören Ammoniak, Ozon, Wasserstoffdioxyd und

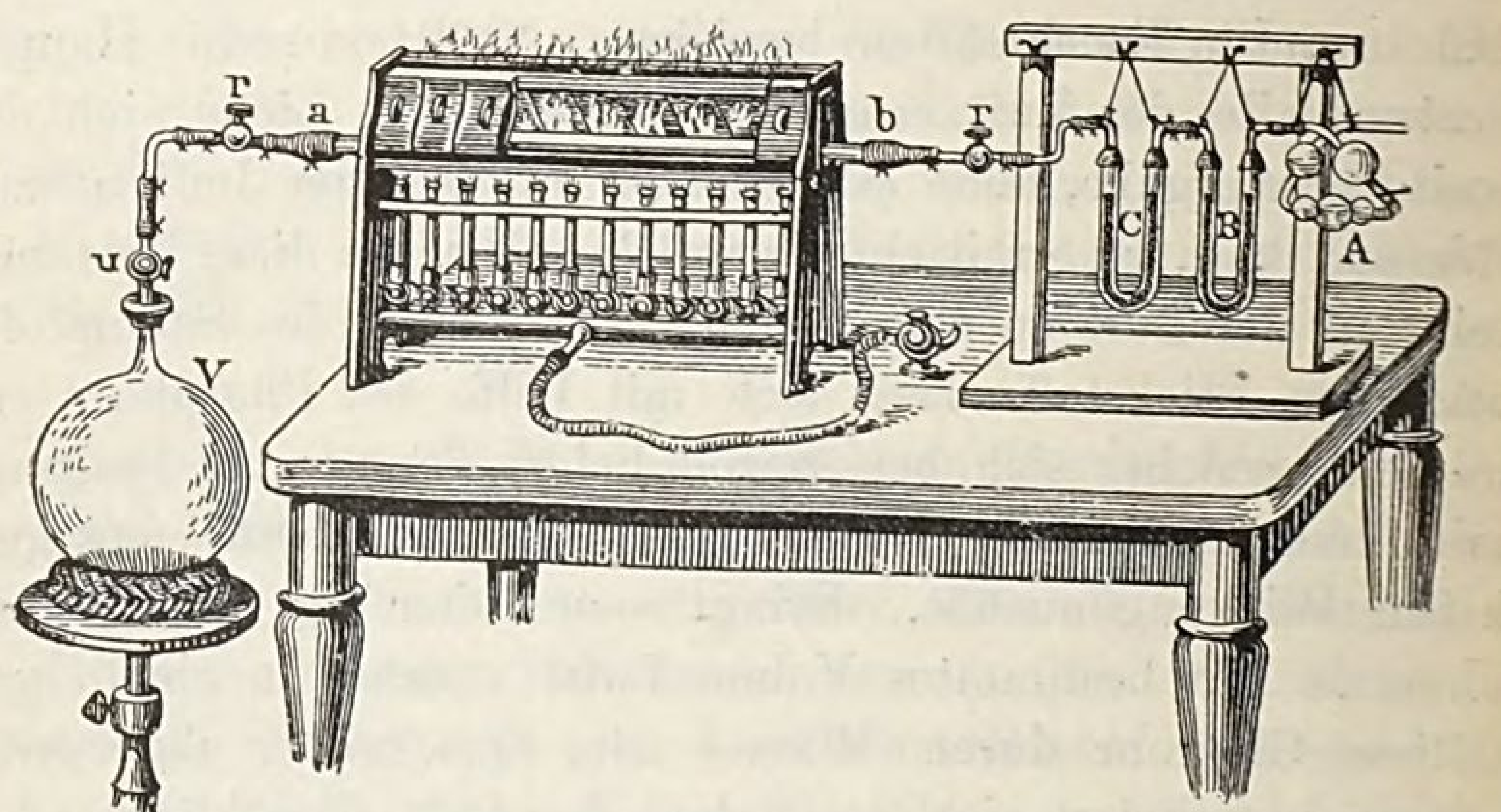
verschiedene organische Substanzen, unter diesen zahlreiche Keime, deren Gegenwart sich durch die Veränderungen bemerkbar macht, die sie in gewissen Flüssigkeiten z. B. in Milch und in Fruchtsäften bewirken. Nachdem so die Hauptbestandteile der Luft ermittelt worden sind, bietet sich die weitere Aufgabe, eine *quantitative Analyse* der Luft auszuführen, d. h. zu ermitteln, in welchen Mengen diese Bestandteile in der Luft enthalten sind. Die Menge des Sauerstoffs und des Stickstoffs lässt sich mit Hilfe des Phosphors ermitteln, welcher sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit dem Sauerstoff verbindet, auf den Stickstoff dagegen keine Wirkung ausübt. Bringt man daher ein Stick Phosphor in ein bestimmtes Volum Luft, welches in einem geteilten Glasrohr durch Wasser oder Quecksilber abgesperrt ist, so vermindert sich das Volum der Luft allmählich. Sobald sich nach Verlauf einiger Stunden das Volum nicht mehr ändert, liest man es an der Teilung des Glasrohrs ab. Der Unterschied der beiden Volume gibt die Menge des absorbierten Sauerstoffs an. Das übrigbleibende Gas ist Stickstoff. Natürlich müssen, wie immer, an den Gasvolumen die erforderlichen Korrektionen wegen der Temperatur, des Drucks und der Spannung der Wasserdampfes vorgenommen werden.

Eine andere Methode, nach welcher das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff der Luft ermittelt werden kann, wurde zuerst von Dumas und Boussingault angewandt. Sie besteht darin, dass man Luft über erhitztes Kupfer leitet, den Stickstoff auffängt und misst und das Kupferoxyd wiegt. Der zu diesem Versuch dienende Apparat ist in Fig. 9 abgebildet.

Das Kupfer ist in dem auf dem Verbrennungofen liegenden Rohr a b enthalten. An den Enden dieses Rohrs befinden sich die Hähne r r. V ist ein Glasballon, der mit dem Hahn u versehen ist. Aus dem Ballon und dem Rohr

a b wird die Luft ausgepumpt und das Rohr a b wird im

Fig. 9.



luftleeren Zustand genau gewogen. Die Röhren B und C und der Apparat A enthalten Substanzen, die das in der Luft enthaltene Kohlendioxyd absorbieren. Jetzt wird das Rohr a b erhitzt und die Luft, welche A, B und C passiert hat, in dasselbe eingelassen. Das Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff und der Stickstoff tritt in den Ballon V ein. Wenn der Ballon voll ist, wird er gewogen, ausgepumpt und wieder gewogen. Die Differenz gibt das Gewicht des Stickstoffs an. Das Rohr wird ebenfalls ausgepumpt und gewogen. Der Unterschied zwischen diesem Gewicht und dem ursprünglichen Gewicht des leeren Rohrs gibt das Gewicht des Sauerstoffs an.

Am genauesten wird die Zusammensetzung der Luft nach dem eudiometrischen Verfahren von Bunsen ermittelt. Dasselbe besteht darin, dass man zu einem gemessenen Volum Luft, welches in einem Eudiometer über Quecksilber abgesperrt ist, etwas reinen Wasserstoff hinzubringt und das Gemisch vermittelst eines elektrischen Funkens explodiert. Vorausgesetzt, dass die Menge des Wasserstoffs hinreichend

ist, verbindet sich sämtlicher Sauerstoff mit Wasserstoff und das Gasvolum erleidet infolge dessen eine entsprechende Kontraktion. Dieselbe ist gleich dem Volum des Sauerstoffs und des Wasserstoffs, die sich zu Wasser vereinigt haben. Wir wissen aber, dass sich diese beiden Gase im Verhältnis von 1 Volum Sauerstoff und 2 Volumen Wasserstoff verbinden. Daher ist das Volum des Sauerstoffs, welches vor der Explosion in dem Gasgemenge enthalten war, gleich dem dritten Teil der Kontraktion. Diese Methode liefert sehr genaue Resultate. Nach den genauesten von Bunsen und anderen in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen enthalten 100 Volume Luft 20.9 bis 21 Volume Sauerstoff.

Die Bestimmung der in der Luft enthaltenen Menge Wasserdampf ist ein wichtiges Problem. Diese Menge hängt von verschiedenen Umständen, namentlich der Temperatur und der Windrichtung ab. Eine gute chemische Methode, die Menge des Wasserdampfes zu bestimmen, besteht darin, dass man ein bekanntes Volum Luft durch ein mit Calciumchlorid gefülltes und gewogenes Rohr zieht. Das Calciumchlorid behält, wie wir wissen, den Wasserdampf zurück. Wenn das Rohr gewogen wird, nachdem ein gewisses Volum Luft durch dasselbe hindurchgezogen worden ist, so wird durch die Zunahme des Gewichts die Menge des Wasserdampfes angegeben, welche in dem betreffenden Luftvolum enthalten war.

Die Menge des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes schwankt innerhalb verhältnismässig weiter Grenzen. Bei einer gegebenen Temperatur kann die Luft nur eine bestimmte Menge Wasserdampf enthalten. Wenn sie diese Menge enthält, so nennt man sie *gesättigt*. Wenn sie dann unter diese Temperatur abgekühlt wird, so wird der Wasserdampf verdichtet. An den Wänden eines mit Eis gefüllten Gefässes verdichtet sich der Wasserdampf der Luft zu flüssigem Wasser, weil die Luft in Berührung mit dem kalten

Gefäss unter diejenige Temperatur abgekühlt wird, bei welcher sie mit dem vorhandenen Wasserdampf gesättigt sein würde. An einem warmen wolkigen Tag verdichtet sich an einem solchen Gefäss mehr Wasser als an einem klaren kühlen Tag. Der Wasserdampfgehalt der Luft übt einen bedeutenden Einfluss auf den Menschen aus. Die Bewohner von Gegenden mit feuchtem Klima zeigen Eigentümlichkeiten, welche man bei den Bewohnern von Gegenden mit trockenem Klima gewöhnlich nicht beobachtet. Der Unterschied in dem Einfluss feuchter und trockener Luft auf den einzelnen Menschen ist bekannt.

Wasserdampf ist leichter als Luft. Daher steigen die Wolken in die Höhe und schweben in der Luft. Wenn Luft, die mit Wasserdampf beladen ist, in Berührung mit kälterer Luft kommt, so verdichtet sich der Wasserdampf und fällt als Regen nieder. Der genauen Bestimmung der in der Luft enthaltenen Menge Kohlendioxyd hat man grosse Aufmerksamkeit zugewandt. Dieselbe wird in ähnlicher Weise bestimmt wie die Menge des Wasserdampfes, d. h. indem man ein bekanntes Volum Luft über eine Substanz zieht, die das Kohlendioxyd absorbiert, und dann die Gewichtszunahme der absorbierenden Substanz bestimmt. Eine geeignete Substanz ist Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd. Man hat einen Apparat konstruiert, in welchem Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, als Absorptionsmittel benutzt wird. Wenn durch eine Lösung dieser Substanz Kohlendioxyd geleitet wird, so entsteht unlösliches Bariumkarbonat:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Dieses kann abfiltriert und gewogen werden. Die Menge des Kohlendioxyds lässt sich dann aus der Menge des Karbonats berechnen. Oder man nimmt eine bekannte Menge der Hydroxyds und bestimmt die nach Beendigung des Versuchs unverändert gebliebene Menge, indem man sie mit einer Säure neutralisiert, deren Neutralisationsvermögen genau

bekannt ist. Die Menge des in der Luft enthaltenen Kohlendioxyds ist verhältnismässig sehr gering, ungefähr 3 Teile in 10 000 Teilen. Sie wechselt etwas mit der Oertlichkeit und der Jahreszeit. In Städten ist sie grösser, als auf dem Lande, im Sommer grösser als im Winter, in warmen Ländern grösser als in kalten. Für das Leben der Pflanzen ist das Kohlendioxyd der Luft ebenso wichtig wie der Sauerstoff für das Leben der Tiere.

Es ist nicht leicht, die Mengen der anderen Bestandteile der Luft, wie Ammoniak, Ozon, organische Substanzen u. s. w. zu bestimmen, obgleich es keine Schwierigkeiten bietet, nachzuweisen, dass sie in geringen Mengen vorhanden sind.

Die Beziehungen der Luft zu den wichtigsten chemischen Vorgängen, welche auf der Erde stattfinden, bilden einen für Jedermann höchst interessanten Gegenstand. Der Sauerstoff und das Kohlendioxyd sind sehr wichtig für das Leben der Pflanzen und Tiere. Auch der Wasserdampf wirkt chemisch auf die Pflanzen ein und ist wahrscheinlich auch in gewissem Grade bei der tierischen Atmung wirksam. Was den Stickstoff betrifft, so wird derselbe häufig als ein unwirksames Element betrachtet, welches nur dazu dient, den Sauerstoff zu verdünnen. Beides ist richtig, aber hiermit ist die wichtige Rolle, welche der Stickstoff in den Naturprozessen spielt, sehr unvollkommen bezeichnet. Der Stickstoff ist ein sehr wesentlicher Bestandteil der Pflanzen und Tiere. Die Tiere erhalten ihre Stickstoffverbindungen von den Pflanzen, und diese wenigstens einen Teil derselben aus dem Boden. Durch das Wachstum der Pflanzen werden daher dem Boden fortwährend Stickstoffverbindungen entzogen. Wenn pflanzliche und tierische Substanzen im Boden zerfallen, so wird der Stickstoff derselben nach und nach in Salze der Salpetersäure oder Nitrate verwandelt. Wenn die Zersetzung in der Luft stattfindet, so verwandelt sich der

Stickstoff hauptsächlich in Ammoniak. Die Pflanzen können den Stickstoff in beiden Formen, in Form von Nitraten und in Form von Ammoniak aufnehmen. Wenn daher die Pflanzen und die Tiere, die ihre Nahrung von einem bestimmten Stück Land bekommen haben, auch nach ihrem Tode auf diesem Land verwesen würden, so würde der Boden, wenn die Zersetzungsprodukte gleichmässig in demselben verteilt würden, nicht erschöpft werden. Da dies jedoch nicht der Fall ist, so wird dem Boden der Stickstoff entzogen und er wird unfruchtbar. Um ihn wieder fruchtbar zu machen, muss ihm der verlorene Stickstoff wieder zugeführt werden. Aus neueren, sehr eingehenden Untersuchungen scheint hervorzugehen, dass die Pflanzen einen Teil des Stickstoffs, den sie brauchen, aus der Luft aufnehmen. Ob sie denselben direkt aufnehmen, oder ob er erst von dem Boden aufgenommen und hier in eine Verbindung verwandelt wird, die die Pflanze assimilieren kann, ist eine Frage, die bis jetzt noch nicht in genügender Weise beantwortet worden ist. Es ist möglich, dass bei dieser Aufnahme des Stickstoffs aus der Luft gewisse kleine Organismen, die im Boden vorhanden sind, eine Rolle spielen.

Reine Luft kann als Luft definiert werden, die aus Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd in den angegebenen Verhältnissen besteht, die ausserdem etwas Wasserdampf, Ammoniak, Ozon und Wasserstoffdioxyd, dagegen keine schädlichen Bestandteile enthält. Aus dem Gesagten ergibt sich, dass die Luft fortwährend der Gefahr ausgesetzt ist, durch natürliche Vorgänge verunreinigt zu werden. Die gewöhnliche Ursache der Verunreinigung ist die Atmung von Menschen in Räumen, in denen kein genügender Zutritt von frischer Luft stattfindet. Durch die Atmung wird der Luft Sauerstoff entzogen, während ihr Kohlendioxyd und geringe Mengen organischer, in Zersetzung begriffener Materie zugeführt werden. Wenn der Sauerstoffgehalt der Luft unter eine ge-

wisse Grenze herabsinkt, so wird sie für die Atmung untauglich. Dem Blut wird dann nicht mehr durch die Atmung der erforderliche Sauerstoff zugeführt. Das Einatmen solcher Luft erzeugt Kopfschmerz, Schläfrigkeit und eine allgemeine Empfindung von Unbehagen. Die unangenehmen Folgen der Einatmung von Luft schlecht ventilierter Räume, in denen sich viele Personen befinden, werden jedoch vorzugsweise durch die Anwesenheit geringer Mengen in Zersetzung begriffener organischer Materie verursacht, welche mit dem Kohlensäureanhydrid und anderen Gasen ausgeatmet werden. Diese wirken geradezu giftig. Sie sind als unbrauchbar durch die Lunge ausgeschieden worden, und wenn sie wieder durch die Atmung in die Lunge eingeführt werden, so müssen sie natürlich auf die normalen Lebensprozesse einen störenden Einfluss ausüben. Die Ventilationsfrage ist in den letzten Jahren eingehend diskutiert worden, auch sind die Einrichtungen zur Luftversorgung von Wohnungen und Hörsälen bedeutend verbessert worden, doch sind dieselben immer noch einer weiteren Vervollkommnung fähig. Glücklicherweise hat in den meisten Gebäuden die Luft Zutritt auf einem Wege, der von dem Plane des Architekten unabhängig ist, nämlich vermittelst der Diffusion durch das poröse Material, aus welchem die Wände bestehen. Die Diffusion wurde bei Wasserstoff erwähnt (s. S. 57). Auch durch Risse und andere Oeffnungen, die stets in den Gebäuden zu finden sind, findet ein Austausch von Luft statt.

Unter gewissen Bedingungen, die noch nicht ganz aufgeklärt sind, wird die Luft durch die Zersetzung tierischer und pflanzlicher Substanzen in hohem Grade verdorben. Solche Luft kann spezifische Krankheiten hervorrufen, die zum Teil der »Malaria«, d. h. der schlechten Luft zugeschrieben werden. Welcher Bestandteil dieser schlechten Luft es ist, der die Krankheit verursacht, ist bis jetzt noch nicht ermittelt. Untersuchungen über andere Krankheiten machen es jedoch wahr-

scheinlich, dass in solcher Luft mikroskopische Keime enthalten sind, die sich im Körper entwickeln und die Krankheitssymptome erzeugen, die der schlechten Luft zugeschrieben werden. Keime der einen oder anderen Art sind jedenfalls in grosser Mannigfaltigkeit vorhanden und sind sowohl für das Leben und die Gesundheit des Menschen, als auch für die Zerstörung von Pflanzen und Tieren, in denen das Leben erloschen ist, von der grössten Bedeutung.

SECHZEHNTES KAPITEL.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff, mit Wasserstoff und Sauerstoff, mit Sauerstoff u. s. w.

Allgemeine Bedingungen, unter denen die einfacheren Verbindungen des Stickstoffs entstehen. — Der Stickstoff ist, wie wir gesehen haben, ein unwirksames Element, welches wenig Bestreben zeigt, sich mit anderen Elementen zu vereinigen. Es ist nichtsdestoweniger leicht, Verbindungen des Stickstoffs mit vielen anderen Elementen darzustellen. Von besonderer Wichtigkeit sind die Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Wenn eine Verbindung, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthält und die nicht flüchtig ist, in einem geschlossenen Gefäss unter Abschluss der Luft erhitzt wird, so tritt der Stickstoff zum Teil in Verbindung mit Wasserstoff in Form von *Ammoniak* aus. Fast alle tierischen Substanzen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in verschiedenen Verbindungen, die zum Teil sehr kompliziert zusammengesetzt sind. Viele derselben geben, wenn sie erhitzt werden, Ammoniak ab. In ähnlicher Weise geben Verbindungen, die Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, selbst wenn sie vollkommen trocken sind, beim Erhitzen den Sauerstoff zusammen mit Wasserstoff in Gestalt von Wasser ab. In beiden Fällen sind die Kohlenstoffverbindungen, welche erhitzt werden, bei höherer Temperatur unbeständig und es entstehen, wenn dieselben zerfallen, die verhältnismässig einfachen Verbindungen Wasser und Ammoniak, die bei höheren Temperaturen beständig

sind. Bei der Darstellung von Stickstoff durch Erhitzen von Ammoniumnitrit findet ein ähnlicher Vorgang statt. Diese Verbindung zerfällt unter dem Einfluss der Wärme sehr leicht. Der Wasserstoff und der Sauerstoff vereinigen sich zu der beständigen Verbindung Wasser und der Stickstoff wird frei. Manche tierische Substanzen, z. B. Urin, geben Ammoniak ab, wenn sie an der Luft verwesen. Diese Zersetzung wird in der Regel, wenn nicht immer, durch kleine Organismen bewirkt, deren Keime in der Luft enthalten sind und die sich entwickeln, wenn sie mit gewissen Substanzen in Berührung kommen. Die Steinkohle, welche zur Darstellung von Leuchtgas benutzt wird, enthält etwas Wasserstoff und Stickstoff chemisch gebunden, und wenn die Kohle erhitzt wird, so wird mit den anderen Produkten auch Ammoniak abgegeben.

Wenn tierische Substanzen in Gegenwart von basischen Verbindungen verwesen, so verbindet sich der Stickstoff mit Sauerstoff und mit dem Metall der Base. Es entsteht entweder ein Salz der Salpetersäure, HNO_3, oder ein Salz der salpetrigen Säure, HNO_2. In manchen Gegenden, wo die Bedingungen günstig sind, finden sich ungeheure Mengen von Nitraten, namentlich Kaliumnitrat, KNO_3, und Natriumnitrat, $NaNO_3$. In geringerer Menge kommen Nitrate überall im Boden vor. Die Umwandlung von tierischen und pflanzlichen stickstoffhaltigen Substanzen in Nitrate wird wahrscheinlich durch die Thätigkeit von Myriaden kleiner lebender Organismen bewirkt, die überall vorkommen und die die wichtige Aufgabe erfüllen, die Tier- und Pflanzenstoffe wieder in einfache Verbindungen zurückzuverwandeln, die von den Pflanzen aufgenommen und assimiliert werden können. In welcher Weise sie diese Umwandlung bewirken, ist nicht bekannt. Aus den in der Natur vorkommenden Salzen der Salpetersäure lässt sich die Salpetersäure selbst leicht darstellen.

Fast alle Verbindungen des Stickstoffs, mit denen wir

uns zu beschäftigen haben, werden entweder aus Ammoniak oder aus Salpetersäure gewonnen.

Beziehungen zwischen den wichtigsten Verbindungen des Stickstoffs. — Wenn eine Verbindung des Schwefels mit einem starken Oxydationsmittel oxydiert wird, so ist, wie wir bei dem Studium der Schwefelverbindungen gesehen haben, das Endprodukt der Oxydation Schwefelsäure. Unter dem Einfluss starker Reduktionsmittel andererseits liefern diese Verbindungen als Endprodukt Schwefelwasserstoff. Ebenso bildet bei den Verbindungen des Chlors die Ueberchlorsäure die Grenze der Oxydation und der Chlorwasserstoff die Grenze der Reduktion. Die übrigen Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff und Sauerstoff sind Zwischenprodukte zwischen der Schwefelsäure und dem Schwefelwasserstoff, ebenso wie die übrigen Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff Zwischenprodukte zwischen der Ueberchlorsäure und dem Chlorwasserstoff sind. Bei den Stickstoffverbindungen bildet das Ammoniak, NH_3, die Grenze der Reduktion und die Salpetersäure, HNO_3, die Grenze der Oxydation. Stickstoff hat, wie bereits erwähnt wurde, gegen Sauerstoff eine höhere Valenz als gegen Wasserstoff, doch ist der Unterschied nicht so bedeutend wie bei den Gliedern der Chlorgruppe und den Gliedern der Schwefelgruppe. Gegen Wasserstoff ist er dreiwertig, gegen Sauerstoff im Maximum fünfwertig. Aus ähnlichen Gründen wie die bei den Hydroxyden geltend gemachten, nimmt man an, dass in den Oxydationsprodukten des Ammoniaks der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden ist, soweit diese beiden Elemente in den zur Bildung dieser Gruppe erforderlichen Mengen vorhanden sind. Wenn dies richtig ist, so müsste das erste Oxidationsprodukt des Ammoniaks die durch die Formel $N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$ ausgedrückte Struk-

tur besitzen. Eine Verbindung von der Zusammensetzung NH_3O ist bekannt und die Struktur derselben entspricht auch wahrscheinlich der angegebenen Formel. Das nächste Oxydationsprodukt würde $N\begin{cases}OH\\OH\\H\end{cases}$ sein. Eine solche Verbindung ist jedoch nicht bekannt. Durch Austritt von Wasser würde aus einer Verbindung von dieser Struktur wahrscheinlich eine Verbindung von der Zusammensetzung NOH und der Struktur O=N—H entstehen. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung ist bekannt, ihr Verhalten macht es jedoch wahrscheinlich, dass die Formel verdoppelt werden muss, $N_2O_2H_2$, und dass die Verbindung zwei Hydroxylgruppen enthält, wie es die Formel $\begin{matrix}N-OH\\ \|\\ N-OH\end{matrix}$ ausdrückt. Das nächste Produkt, dessen Bildung wir bei fortschreitender Oxydation des Ammoniaks erwarten müssten, ist eine Verbindung von der Formel $N\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$. Salze dieser Säure, die als *normale salpetrige Säure* zu bezeichnen sein würde, sind bekannt. Die Säure selbst zerfällt aber in Wasser und eine Säure von der Formel $N\begin{cases}O\\OH\end{cases}$ oder O=N—O—H, von der sich fast alle Nitrite ableiten. Bei weiterer Oxydation kommt die Fünfwertigkeit des Stickstoffs zur Geltung und die salpetrige Säure geht durch Aufnahme eines weiteren Atoms Sauerstoff in das Endprodukt der Oxydation, die Salpetersäure, $\begin{matrix} & O & & \\ & \| & & \\ N- & N & -O- & H\\ & \| & & \\ & O & & \end{matrix}$, über. Wenn die Oxydation in Lösung stattfindet, so bildet sich wahrscheinlich

ein Hydroxylderivat von der Struktur $N\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}$, die sogenannte *normale Salpetersäure*. Es sind einige Salze bekannt, die sich von dieser Säure ableiten, die meisten Nitrate leiten sich jedoch von einer Säure ab, die aus der normalen Säure durch den Austritt von zwei Atomen Wasser entsteht:

$$N(OH)_5 = NO_2(OH) + 2H_2O.$$

Es ist gegenwärtig unmöglich, die Richtigkeit dieser Ansichten zu beweisen. Man kann nur sagen, dass sie mit einer grossen Anzahl von Thatsachen in Einklang stehen und dass sie das Studium der Beziehungen, in denen die betreffenden Verbindungen stehen, vereinfachen.

Wenn die Salpetersäure reduziert wird, so müssen dieselben Verbindungen wie bei der Oxydation des Ammoniaks, aber in umgekehrter Reihenfolge entstehen. Das erste Produkt der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Salpetersäure müsste salpetrige Säure sein, die aus der Salpetersäure durch den Austritt eines Atoms Sauerstoff entsteht:

$$NO_2(OH) + 2H = NO(OH) + H_2O.$$

Bei weiterer Reduktion müssten dann die Verbindungen $N(OH)$ oder $N_2O_2H_2$, $NH_2(OH)$ und schliesslich Ammoniak entstehen. Der Vorgang wird aber dadurch komplizierter, dass einige der erwähnten Verbindungen in Wasser und Oxyde des Stickstoffs zerfallen. Die salpetrige Säure, $NO(OH)$, zerfällt in Wasser und Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, und die Verbindung $N_2O_2H_2$ oder untersalpetrige Säure zerfällt in Wasser und Stickstoffoxydul, N_2O:

$$2N\begin{cases}OH\\O\end{cases} = N_2O_3 + H_2O;$$

$$\begin{matrix}N(OH)\\ \| \\ N(OH)\end{matrix} = N_2O + H_2O.$$

Es gibt ferner einige Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff für die keine analogen Hydroxylverbindungen bekannt sind, z. B. NO und NO_2 oder N_2O_4. In diesen Verbindungen scheint der Stickstoff zweiwertig und vierwertig zu sein, während er im Stickstoffoxydul, N_2O, einwertig zu sein scheint. Nur diejenigen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, in denen der Stickstoff einwertig, dreiwertig oder fünfwertig ist, bilden, wie es scheint, entsprechende Hydroxylverbindungen. Nach der einfachsten Annahme kann der Stickstoff gegen Sauerstoff einwertig, zweiwertig, dreiwertig, vierwertig und fünfwertig sein, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

$$N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5.$$

Dem Stickstoffoxydul, N_2O, dem Stickstofftrioxyd, N_2O_3, und dem Stickstoffpentoxyd, N_2O_5, entsprechen Hydroxylverbindungen, welche die Eigenschaften von Säuren besitzen:

$$N_2O + H_2O = N_2(OH)_2;$$
$$N_2O_3 + H_2O = 2NO(OH);$$
$$N_2O_5 + H_2O = 2NO_2(OH).$$

Dagegen gibt es keine Hydroxylverbindungen, die denjenigen Oxyden entsprechen, in denen der Stickstoff zweiwertig und vierwertig ist. Bei der Leichtigkeit, mit der diejenigen Hydroxyde des Stickstoffs, welche zwei Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, zerfallen, ist es nicht zu verwundern, dass Hydroxyde von den Formeln $N(OH)_2$ und $N(OH)_4$ nicht existieren. Dieselben zerfallen, wo die Bildung derselben erwartet werden könnte, in Wasser und NO, beziehungsweise NO_2.

Die Methoden, durch welche es möglich ist, von einem der Oxyde oder Hydroxyde des Stickstoffs zu dem anderen überzugehen, sollen weiter unten beschrieben werden. Hier folgt zunächst eine tabellarische Zusammenstellung der Verbindungen:

Oxyde.	*Säuren.*
Stickstoffoxydul, N_2O	Untersalpetrige Säure, $N_2(OH)_2$
Stickstoffoxyd, $NO(N_2O_2)$	Salpetrige Säure, $NO(OH)$
Stickstofftrioxyd, (Salpetrigsäureanhydrid,) N_2O_3	Salpetersäure, $NO_2(OH)$
Stickstoffperoxyd, $NO_2(N_2O_4)$	
Stickstoffpentoxyd, (Salpetersäureanhydrid), N_2O_5	

Ausserdem bildet der Stickstoff die basischen Verbindungen *Hydroxylamin*, $NH_2(OH)$, und *Ammoniak*, NH_3. Mit Wasser bildet das letztere wahrscheinlich das Hydroxyd $NH_4(OH)$ welches eine Base ist:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + HOH = N\begin{cases}OH\\H\\H\\H\\H\end{cases}.$$

Mit den Gliedern der Chlorgruppe bildet der Stickstoff einige Verbindungen, die so unbeständig sind, dass sie heftig explodieren, wenn sie einfach berührt werden. Das Stickstoffchlorid explodiert mit furchtbarer Heftigkeit, wenn es der Einwirkung des direkten Sonnenlichts ausgesetzt wird. Mit Schwefel bildet der Stickstoff eine einzige Verbindung, von der jedoch wenig bekannt ist. Mit Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff dagegen bildet der Stickstoff mehrere Verbindungen, von denen eine bereits bei Besprechung der Fabrikation der Schwefelsäure erwähnt worden ist. Es ist dies die sogenannte Nitroxylschwefelsäure, welche durch die Einwirkung von Stickstoffüberoxyd, NO_2, oder Stickstofftrioxyd, N_2O_3 auf Schwefelsäure, Sauerstoff und Wasser entsteht.

Das Studium der Stickstoffverbindungen beginnt man am zweckmässigsten mit den Endprodukten, Ammoniak und Salpetersäure.

Ammoniak, NH_3. — Die Bedingungen, unter denen Am-

moniak entsteht, sind bereits erwähnt worden. Die Hauptquelle bildet gegenwärtig das Kondensationswasser der Gasfabriken, d. h. das Wasser, durch welches das Leuchtgas zum Zwecke der Reinigung hindurchgeleitet worden ist. Dasselbe enthält Ammoniak oder Ammoniumhydroxyd, $NH_4(OH)$, in Lösung. Wird diese Lösung mit Salzsäure neutralisiert, so entsteht *Ammoniumchlorid*, NH_4Cl, die unter dem Namen *Salmiak* allgemein bekannte Substanz. Dieser Name verdankt seine Entstehung, wie es scheint, dem Umstand, dass das gewöhnliche Salz oder Natriumchlorid, NaCl, früher *sal armeniacum* genannt wurde, dass später dieser Name durch ein Missverständnis auf das Ammoniumchlorid übertragen und in *sal ammoniacum* umgestaltet wurde. Aus der letzteren Bezeichnung ist der Name Salmiak entstanden. Wenn das Ammoniakwasser mit Schwefelsäure behandelt wird, so entsteht Ammoniumsulfat. Um aus einem dieser Salze Ammoniak darzustellen, hat man nur nötig, dasselbe mit einer stark basischen Verbindung, z. B. Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Calciumhydroxyd zu behandeln. Wenn man eine Lösung von Kaliumhydroxyd auf Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat giesst, so bemerkt man sofort den durchdringenden Geruch des Ammoniaks. Wahrscheinlich entsteht zunächst Ammoniumhydroxyd:

$$NH_4Cl + KOH = NH_4OH + KCl;$$
$$(NH_4)_2SO_4 + 2KOH = 2NH_4OH + K_2SO_4;$$
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_4OH + CaCl_2;$$
$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2NH_4OH + CaSO_4.$$

Das Ammoniumhydroxyd zerfällt sehr leicht in Wasser und Ammoniak, welches als Gas entweicht:

$$NH_4OH = NH_3 + H_2O.$$

Ammoniak entsteht ferner, wenn man nascierenden Stickstoff und nascierenden Wasserstoff auf einander einwirken lässt, wenn man z. B. ein Gemenge von Eisenfeile, Kaliumnitrat und Kaliumhydroxyd erhitzt. Unter diesen Umständen

macht das Eisen aus dem Hydroxyd Wasserstoff und aus dem Nitrat Stickstoff frei, und die beiden Elemente vereinigen sich im Augenblick des Entstehens zu Ammoniak. Die Bildung von Ammoniak durch Reduktion von Salpetersäure lässt sich zeigen, indem man etwas granuliertes Zink mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und tropfenweise Salpetersäure zusetzt. Die Salpetersäure wird durch den nascierenden Wasserstoff reduziert und das entstehende Ammoniak wird durch die Schwefelsäure in Ammoniumsulfat verwandelt. Durch Einwirkung elektrischer Funken auf Stickstoff in Gegenwart von Wasser und durch Verdunsten von Wasser entsteht *Ammoniumnitrit*:

$$N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2.$$

Das Salz ist stets in geringer Menge in der Luft enthalten.

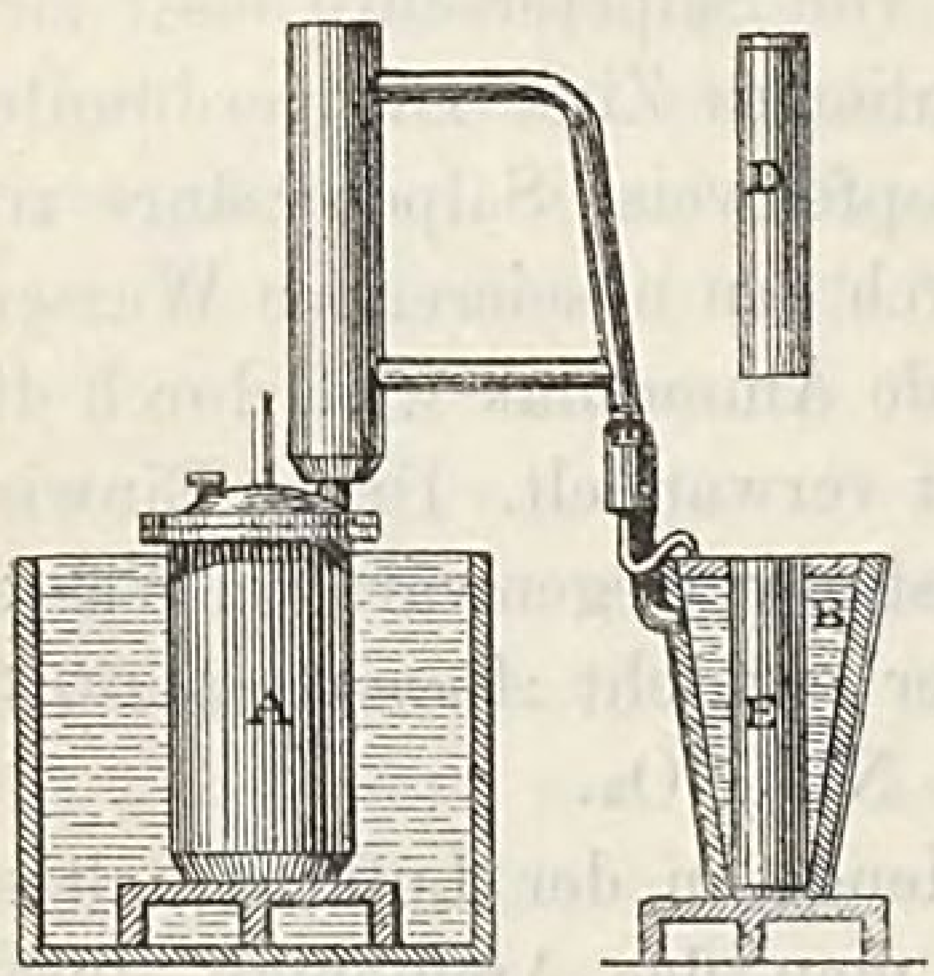
Im Laboratorium gewinnt man das Ammoniak durch Behandlung von Ammoniumchlorid mit Kaliumhydroxyd oder gelöschtem Kalk. Man mischt 2 Teile gelöschten Kalk mit 1 Teil Ammoniumchlorid, bringt das Gemisch in eine Flasche und erwärmt gelinde.

Sehr bequem erhält man Ammoniak durch Erwärmen einer wässrigen Lösung von Ammoniak, die man in jedem Laboratorium vorrätig hat. Wenn man diese Lösung gelinde erwärmt, so gibt sie grosse Mengen Ammoniak ab.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigentümlichem, stechendem Geruch. In konzentrierter Form eingeatmet wirkt es erstickend. Sein spezifisches Gewicht ist 0.589, es ist also etwas mehr als halb so schwer wie Luft. Ein Liter wiegt bei 0° und bei 760 mm Druck 0.7635 g. Durch Abkühlung und Druck wird es leicht in eine Flüssigkeit verwandelt. Wenn von dem flüssigen Ammoniak der Druck entfernt wird, so verwandelt es sich wieder in Gas, und zwar ist dieser Uebergang von einer starken Wärmeabsorption verbunden. Dies Verhalten des Ammoniaks wird zur künstlichen Eisbereitung benutzt. Fig. 10 zeigt die Einrichtung einer sogenannten Carré'schen Eismaschine.

A ist ein starker eiserner Cylinder, der mit einer bei 0° gesättigten Ammoniaklösung gefüllt ist. Derselbe wird

Fig. 10.



gelinde erwärmt, während das Gefäss B durch kaltes Wasser abgekühlt wird. Das durch die Wärme aus der Lösung ausgetriebene Ammoniak tritt in das Gefäss B über und verdichtet sich hier zu einer Flüssigkeit. Nachdem dies geschehen ist, wird der Cylinder A in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt, während der mit Wasser gefüllte Cylinder D in den Hohlraum E des Gefässes B gestellt wird. Das flüssige Ammoniak verwandelt sich sehr schnell in Gas, welches von dem Wasser in A absorbiert wird. Durch die Verdampfung des flüssigen Ammoniaks wird soviel Wärme absorbiert, dass das Wasser in D gefriert.

Ammoniak brennt in Luft nicht, dagegen brennt es in Sauerstoff mit gelblicher Flamme. Von Wasser wird es in sehr grosser Menge absorbiert. Ein Volum Wasser absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 600, bei 0° ungefähr 1000 Volume Ammoniakgas. Wenn diese Lösung, der sogenannte Salmiakgeist, auch wässeriges Ammoniak genannt, zum Sieden erhitzt wird, so gibt sie sämtliches Ammoniak ab. Die Lösung reagiert stark alkalisch und neutralisiert Säuren, indem sie Salze mit denselben bildet. Die Lösung zeigt in ihrem chemischen Verhalten eine auffallende Aehnlichkeit mit den Hydroxyden von Kalium und Natrium, und man nimmt daher an, dass die Lösung eine Verbindung von der Formel $NH_4(OH)$, das sogenannte Ammoniumhydroxyd, enthält, die durch direkte Vereinigung von Ammoniak und Wasser entsteht. In diesem Falle ist die Wirkung des

Ammoniaks auf Säuren in folgender Weise zu erklären. Ammoniumhydroxyd entspricht in seiner Zusammensetzung vollkommen dem Kaliumhydroxyd, nur erklärt es an Stelle des Kaliumatoms die Atomgruppe NH_4. Diese Gruppe spielt in den Salzen, die das Ammoniak mit Säuren bildet, dieselbe Rolle, welche das Kaliumatom in den Kaliumsalzen spielt. Man nennt die ersteren *Ammoniumsalze*, indem man unter Ammonium die den Wasserstoff der Säuren ersetzende Atomgruppe NH_4 versteht. Sie entstehen durch direkte Vereinigung des Ammoniaks mit Säuren oder durch Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Säuren. Die Analogie zwischen der Einwirkung von Ammoniumhydroxyd und von Kaliumhydroxyd auf Säuren ergibt sich aus folgenden Gleichungen:

$$K(OH) + HCl = KCl + H_2O;$$
$$NH_4(OH) + HCl = NH_4Cl + H_2O;$$
$$K(OH) + HNO_3 = KNO_3 + H_2O;$$
$$NH_4(OH) + HNO_3 = NH_4NO_3 + H_2O;$$
$$2K(OH) + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O;$$
$$2NH_4(OH) + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O.$$

Die Bildung der Ammoniumsalze durch direkte Vereinigung von Ammoniak, NH_3, mit Säuren wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl;$$
$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3;$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Wie leicht sich das Ammoniak direkt mit Säuren zu Salzen vereinigt, bemerkt man, wenn man zwei offene Gefässe neben einander stellt, von denen das eine eine Lösung von Ammoniak, das andere eine Lösung von Chlorwasserstoff enthält. Wenn die Lösungen konzentriert sind, bildet sich sofort eine dicke weisse Wolke über den Gefässen.

Wenn auch die Annahme, dass die Ammoniumsalze die Gruppe NH_4 enthalten, sehr zweckmässig ist und durch die Thatsachen vollkommen gerechtfertigt erscheint, so ist es

doch bis jetzt nicht gelungen, eine Verbindung von dieser Zusammensetzung zu isolieren. Man hat der hypothetischen Verbindung den Namen Ammonium gegeben, weil sie in den Verbindungen offenbar die Rolle eines Elementes spielt und weil man gewöhnlich die Elemente durch Namen mit der Endung *ium* bezeichnet. Ebenso ist es nicht möglich, das Ammoniumhydroxyd, $NH_4(OH)$, zu isolieren, weil es in Wasser und Ammoniak zerfällt. Dagegen sind einige sehr interessante Derivate dieses Hydroxyds isoliert worden. Eins derselben leitet sich vom Hydroxyd dadurch ab, dass die vier Wasserstoffatome des Ammoniums durch Gruppen von Kohlenstoff- und Wasserstoffatome ersetzt sind. Diese Verbindung ist beständig und kann als ein Hydroxyd von der allgemeinen Formel $NR_4(OH)$ isoliert werden, in welcher R_4 die Gruppen von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bezeichnet. Es stimmt in seinem chemischen Verhalten fast genau mit Kaliumhydroxyd überein.

Zusammensetzung des Ammoniaks. — Unter geeigneten Bedingungen wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch Oxydation in Wasser verwandelt und der Stickstoff wird frei. Da Wasser und Stickstoff die einzigen Produkte sind, welche entstehen, und da die Menge des bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffs gleich der Menge des in dem entstehenden Wasser enthaltenen Sauerstoffs ist, so folgt, dass Stickstoff und Wasserstoff die einzigen Bestandteile des Ammoniaks sind.

Wenn man durch ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff einige Zeit elektrische Funken schlagen lässt, so entsteht etwas Ammoniak. Umgekehrt erhält man Wasserstoff und Stickstoff, wenn man elektrische Funken einige Zeit durch Ammoniak schlagen lässt.

Wenn man das Gewicht des Wassers und des freien Stickstoffs, den man bei der Oxydation einer gewissen Gewichts-

menge Ammoniak erhält, genau bestimmt, so findet man, dass im Ammoniak *vierzehn Gewichtsteile Stickstoff mit drei Gewichtsteilen Wasserstoff* verbunden sind. Bestimmt man ferner das Molekulargewicht nach der Avogadro'schen Methode, so findet man für dasselbe annähernd den Wert 17. Wenn daher das Atomgewicht des Stickstoffs 14 ist, so ist die Molekularformel des Ammoniaks NH_3.

Das Verhältnis der Volume, nach welchem sich die beiden Gase vereinigen, lässt sich in folgender Weise bestimmen. Ein an dem einen Ende geschlossenes und am andern Ende mit einem Hahn versehenes Glasrohr wird mit reinem Chlor gefüllt. Aus einem mit dem offenen Ende verbundenen Trichter lässt man dann etwas starke Ammoniaklösung durch den Hahn in das Rohr eintreten. Zwischen dem Chlor und dem Ammoniak findet sofort die folgende Reaktion statt:

$$NH_3 + Cl = N + 3HCl.$$

Der Chlorwasserstoff vereinigt sich mit dem Ammoniak zu Ammoniumchlorid:

$$3HCl + 3NH_3 = 3NH_4Cl.$$

Der ganze Vorgang lässt sich daher durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4NH_3 + 3Cl = N + 3NH_4Cl.$$

Wasserstoff und Chlor verbinden sich, wie wir wissen, im Verhältnis gleicher Volume. Wenn wir daher zu einer gemessenen Menge Chlor so viel Ammoniak hinzufügen, dass alles Chlor verbraucht wird, so wissen wir, dass das dem Ammoniak entzogene Volum Wasserstoff gleich dem Volum des Chlors ist. Wenn wir das Volum des ausgeschiedenen Stickstoffs messen, so kennen wir dasjenige Volum Stickstoff, welches mit einem dem Chlorvolum gleichen Volum Wasserstoff verbunden war. Dieser Versuch ist sehr oft ausgeführt worden, und man hat gefunden, dass im Ammoniak ein Volum Stickstoff mit drei Volumen Stickstoff verbunden ist. Wenn das Rohr bei Beginn des Versuchs vollständig mit Chlor ge-

füllt ist, so ist nach Beendigung des Versuchs ein Drittel des Rohrs mit Stickstoff gefüllt. *Im Ammoniak ist daher 1 Volum Stickstoff mit 3 Volumen Wasserstoff verbunden.*

Der beschriebene Versuch wird vielleicht mit Hilfe der folgenden Zeichnung besser verstanden. Wir wollen die in dem Rohr enthaltene Menge Chlor als drei Volume bezeichnen. Jedes Volum Chlor verbindet sich mit einem gleichen Volum Wasserstoff und der Stickstoff des Ammoniaks wird frei. Das Volum des Stickstoffs ist nur der dritte Teil vom Volum des Chlors oder drei Volume Chlor machen ein Volum Stickstoff frei:

1 Vol. Cl		1 Vol. H		
1 Vol. Cl	verbinden sich mit	1 Vol. H	und machen frei	1 Vol. N.
1 Vol. Cl		1 Vol. H		

Im Ammoniak sind also die beiden Gase Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis von 1 Volum Stickstoff zu 3 Volumen Wasserstoff verbunden:

1 Vol. H		
1 Vol. H	1 Vol. N	= Verhältnis der Volumen im Ammoniak.
1 Vol. H		

In Beziehung auf die Volumverhältnisse bleibt noch die folgende Frage zu beantworten. Wenn sich Stickstoff und Wasserstoff in dem angegebenen Verhältnis vereinigen, wieviel Volume Ammoniakgas bilden die vier Volume der Bestandteile? Dies lässt sich nicht durch direkte Vereinigung der beiden Gase ermitteln, dagegen lässt sich das Ammoniak leicht in seine Bestandteile zerlegen, wenn man längere Zeit

einen elektrischen Funken durch dasselbe hindurchgehen lässt. Wenn man diesen Versuch ausführt, so findet man, dass das Volum, welches nach beendeter Zersetzung die Bestandteile einnehmen, doppelt so gross ist als das Volum, welches das unzersetzte Ammoniak einnahm. Wenn sich also Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak verbinden, so zieht sich das Volum auf die Hälfte zusammen, mit anderen Worten, wenn sich drei Volume Wasserstoff mit einem Volum Stickstoff verbinden, so entstehen aus diesen vier Volumen zwei Volume Ammoniakgas.

Diese Thatsachen wurden bereits erwähnt, als von der Verbindung der Gase im allgemeinen die Rede war. Auch wurde bereits hervorgehoben, dass sich von den Elementen Chlor, Sauerstoff und Stickstoff jedes in einem anderen Verhältnis mit Wasserstoff verbindet.

(1) 1 Volum Chlor verbindet sich mit 1 Volum Wasserstoff zu zwei Volumen Chlorwasserstoffgas.

(2) 1 Volum Sauerstoff verbindet sich mit 2 Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Wasserdampf.

(3) 1 Volum Stickstoff verbindet sich mit 3 Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Ammoniakgas.

Was die Ursache dieser Verschiedenheit ist, wissen wir nicht. Diese Thatsachen stehen in Zusammenhang mit dem Avogadro'schen Gesetz, dass gleiche Volume aller Gase dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, sowie mit dem Vermögen der Atome von Chlor, Sauerstoff und Stickstoff, sich beziehungsweise mit einem, zwei und drei Atomen Wasserstoff zu verbinden. Wenn sich ein Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff verbindet, so entsteht ein Molekül. Wenn sich ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff und wenn sich ein Atom Stickstoff mit drei Atomen Wasserstoff vereinigt, so entsteht ebenfalls ein Molekül, und nach dem Avogadro'schen Gesetz nehmen alle Gasmoleküle, mögen

sie aus einem Atom oder aus Hunderten von Atomen bestehen, denselben Raum ein.

Ammoniumamalgam. — Eine sehr eigentümliche Verbindung, die aus Quecksilber und Ammonium zu bestehen scheint, entsteht, wenn eine Lösung von Ammoniumchlorid auf eine Verbindung von Natrium und Quecksilber, sogenanntes Natriumamalgam einwirkt:

$$2NH_4Cl + Na_2Hg = 2NaCl + (NH_4)_2Hg.$$

Das Produkt, Ammoniumamalgam, ist unbeständig und zerfällt sehr schnell in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber. Bei Besprechung der Quecksilberverbindungen werden wir auf dasselbe zurückkommen.

Metallderivate der Ammoniumverbindungen und des Ammoniaks. — Ammoniak wirkt auf eine Anzahl von Metallsalzen ein und bildet mit denselben komplexe Derivate, die in manchen Fällen Ammoniak, in anderen Fällen Ammonium sind, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. So entsteht durch Einwirkung von Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, auf Ammoniak eine Verbindung von der Formel $HgClNH_2$. Dieselbe ist wahrscheinlich Ammoniumchlorid, in welchem zwei Wasserstoffatome durch ein Quecksilberatom ersetzt sind, oder Merkurichlorid, in welchem ein Chloratom durch NH_2, die sogenannte Amidgruppe ersetzt ist. Nach der letzteren Ansicht wird die Struktur dieser Verbindung durch die Formel $Hg\langle{}^{Cl}_{NH_2}$ ausgedrückt. Cuprichlorid, $CuCl_2$, bildet eine Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $CuCl_2 . 2NH_3$ entspricht. Dieselbe ist wahrscheinlich Ammoniumchlorid, in welchem zwei Wasserstoffatome durch ein Atom Kupfer ersetzt sind, $Cu\langle{}^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}$. Es gibt viele derartige Verbindungen, namentlich von den Metallen Quecksilber, Kupfer, Kobalt und Platin.

Dass diese Verbindungen die durch die angeführten Formeln ausgedrückte Struktur haben, ist nur Vermutung. Ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit derselben fehlt.

Struktur der Ammoniumverbindungen. — Im Ammoniak ist der Stickstoff ohne Zweifel dreiwertig. Aber was findet statt, wenn Ammoniak auf Wasser, auf Salzsäure und auf Säuren überhaupt einwirkt? Welche Struktur muss den Ammoniumverbindungen zugeschrieben werden? Man nimmt allgemein an, dass in den Ammoniumverbindungen der Stickstoff fünfwertig ist. Nach dieser Ansicht ist Ammoniak eine ungesättigte Verbindung, und wenn sie mit Wasser, Salzsäure u. s. w. in Berührung kommt, so verwandelt es sich in eine gesättigte Verbindung, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + HCl = N\begin{cases}H\\H\\H\\H\\Cl\end{cases};$$

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}H\\H\\H\\H\\OH\end{cases};$$

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + HNO_3 = N\begin{cases}H\\H\\H\\H\\NO_3\end{cases}.$$

Man nimmt an, dass in den entstehenden Verbindungen der Stickstoff fünfwertig ist. Die Hypothese bedarf jedoch der weiteren Begründung. Es lässt sich folgender Einwand gegen dieselbe erheben. Wenn die beständige Verbindung Chlorwasserstoff auf Ammoniak einwirkt, so trennt sich nach

dieser Ansicht der Wasserstoff vom Chlor und beide verbinden sich mit dem Stickstoff. Zu Stickstoff allein hat aber das Chlor eine sehr geringe Verwandtschaft. Es wäre allerdings denkbar, dass das Chlor zu Stickstoff allein eine geringe, dagegen zu Stickstoff, der mit Wasserstoff verbunden ist, eine grosse Verwandtschaft hat.

Hydrazin, N_2H_4. — Eine Verbindung, die in naher Beziehung zu Ammoniak und Ammonium steht, ist das sogenannte Hydrazin. Es wird nach einem ziemlich umständlichen Verfahren dargestellt, welches hier nicht ausführlich beschrieben werden kann. Seine Zusammensetzung und sein Molekulargewicht entsprechen der Formel N_2H_4. Man kennt zahlreiche Derivate des Hydrazins, die eingehend untersucht worden sind. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass die Konstitution des Hydrazins wahrscheinlich der Formel $\begin{array}{l}NH_2\\|\\NH_2\end{array}$ entspricht. Nach dieser Auffassung steht es zum Ammoniak in einer ähnlichen Beziehung wie das Wasserstoffdioxyd zu Wasser:

$$\begin{array}{lcl} OH_2 & \qquad & NH_3 \\ OH & & NH_2 \\ | & & | \\ OH & & NH_2. \end{array}$$

Hydrazin ist ein Gas von ähnlichem Geruch wie Ammoniak. Auch vereinigt es sich wie dieses mit Säuren zu Salzen.

Hydroxylamin, $NH_2(OH)$. — Diese Verbindung wird durch Reduktion der Salpetersäure dargestellt. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$NO_2(OH) + 6H = NH_2(OH) + 2H_2O.$$

Sie entsteht auch durch Reduktion von Stickstoffoxyd:

$$2NO + 6H = 2NH_2(OH).$$

Hydroxylamin ist nur in Lösung bekannt. Wenn man dieselbe der Destillation unterwirft, so geht Ammoniak und

unzersetztes Hydroxylamin über. Die Salze desselben erhält man leicht durch Neutralisierung der Lösung mit Säuren:

$$NH_2(OH) + HCl = NH_3(OH)Cl;$$

$$NH_2(OH) + HNO_3 = NH_3(OH)NO_3.$$

Diese Salze sind, wie sich aus der Bildung und der Zusammensetzung derselben ergibt, Ammoniumsalze, in denen ein Wasserstoffatom des Ammoniums durch Hydroxyl ersetzt ist. Sie sind daher als *Hydroxylammoniumsalze* zu bezeichnen. Das Hydroxylamin zerfällt ausserordentlich leicht in Ammoniak, Stickstoff und Wasser:

$$3NH_2OH = N_2 + NH_3 + 3H_2O.$$

Wenn es mit Verbindungen, die einer Reduktion fähig sind, zusammengebracht wird, so reduziert es dieselben, wobei sich der Stickstoff in der Regel mit Sauerstoff zu Stickstoffoxydul, N_2O, verbindet. Die Reduktion von Kupferoxyd, CuO, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2NH_2(OH) + 4CuO = N_2O + 2Cu_2O + 3H_2O.$$

Durch nascierenden Wasserstoff wird das Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert.

Da sich das Molekulargewicht des Hydroxylamins nicht bestimmen lässt, weiss man nicht, ob seine Zusammensetzung durch die einfache oder die verdoppelte Formel $N_2H_6O_2$ auszudrücken ist. Man hat jedoch Grund zu der Annahme, dass die letztere richtig ist und dass die Konstitution des Hydroxylamins durch die Formel

$$\begin{array}{c} NH_2(OH) \\ \| \\ NH_2(OH) \end{array}$$

ausgedrückt wird.

Salpetersäure, HNO_3. — Diese wichtige Verbindung hat man zuerst, wenn auch nicht im reinen Zustand, durch Destillation von Salpeter, Kupfersulfat und Alaun erhalten. Den Namen Salpetersäure verdankt sie dem Umstand, dass sie aus Salpeter gewonnen wird. Es wurde bereits erwähnt,

dass die Salze dieser Säure, namentlich das Natriumsalz und das Kaliumsalz in der Natur weit verbreitet sind und dass grosse Mengen des ersteren in Chile vorkommen, weshalb es Chilesalpeter genannt wird. Ueberall wo organische, namentlich tierische Substanzen in Gegenwart basischer Substanzen zufallen, entstehen Nitrate, und zwar wahrscheinlich infolge der Thätigkeit eines als *Salpeterferment* bezeichneten Organismus. Dieser Prozess der Salpeterbildung, der bereits früher erwähnt wurde, ist für den Menschen und für die lebenden Wesen überhaupt von der grössten Wichtigkeit, da durch ihn die stickstoffhaltigen Substanzen der toten Pflanzen und Tiere wieder in Nitrate verwandelt werden, deren Anwesenheit im Boden für das Wachstum der Pflanzen notwendig ist.

Salpetersäure entsteht durch die Einwirkung elektrischer Funken auf Stickstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser. Sie entsteht ferner leicht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Ammoniumverbindungen.

Die Salpetersäure wird durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kalium- oder Natriumnitrat dargestellt:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Das Natriumnitrat wird bei diesem Vorgang in saures Natriumsulfat verwandelt. Wenn eine hinreichende Menge Salpeter gegenwärtig ist und die Temperatur gesteigert wird, so findet eine zweite Reaktion statt, durch welche normales Natriumsulfat entsteht:

$$NaNO_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HNO_3.$$

Die zu dieser Reaktion erforderliche Temperatur ist jedoch so hoch, dass ein beträchtlicher Teil der Salpetersäure zersetzt wird. Daher benutzt man zur Gewinnung der Säure die erste Reaktion. Man mischt die beiden Substanzen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte und erwärmt das Gemisch gelinde in einer Retorte. Die Salpetersäure destilliert über und wird in einer abgekühlten Vorlage verdichtet.

Bei der Darstellung im grossen wird ein Gemisch von Chilesalpeter und Schwefelsäure in gusseisernen Cylindern oder Retorten erhitzt.

Die Salpetersäure ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit. Sie fängt bei 86° an zu sieden, zerfällt aber bei dieser Temperatur zum Teil in Stickstoffperoxyd, Wasser und Sauerstoff:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet sie langsam unter dem Einfluss des direkten Sonnenlichtes. Daher enthält das Destillat, welches man bei der Fabrikation der Salpetersäure erhält, eine ziemliche Menge Wasser und ist durch das Stickstoffperoxyd mehr oder weniger gelb gefärbt. Um der gewöhnlichen Salpetersäure das Wasser zu entziehen, mischt man sie mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert langsam. Allein auch das auf diese Weise erhaltene Produkt ist gefärbt und etwas wasserhaltig. Das Stickstoffperoxyd lässt sich durch Einleiten von Kohlendioxyd in die gelind erwärmte Säure austreiben, und auf diese Weise lässt sich eine Säure erhalten, die 99.5 Prozent der Verbindung HNO_3 enthält.

Reine Salpetersäure ist eine äusserst wirksame Substanz. Sie gibt ihren Sauerstoff leicht ab und wird dadurch zu anderen Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff oder von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff reduziert. Wenn sie auf Metalle einwirkt, so entstehen Nitrate. Der durch die Metalle ersetzte Wasserstoff wird aber nicht frei, sondern er wirkt auf einen Teil der Salpetersäure reduzierend, wodurch je nach Umständen Stickstoffperoxyd, NO_2, salpetrige Säure, HNO_2, Stickstoffoxyd, NO, Stickstoffoxydul, N_2O, Stickstoff, Hydroxylamin, $NH_2(OH)$, und endlich Ammoniak entstehen. Die Bildung von Ammoniak und Hydroxylamin wurde bereits früher erwähnt. Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs auf die Salpetersäure wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$2HNO_3 + 2H = 2NO_2 + 2H_2O;$$

$$2HNO_3 + 4H = N_2O_3 + 3H_2O;$$
$$2HNO_3 + 6H = 2NO + 4H_2O;$$
$$2HNO_3 + 8H = N_2O + 5H_2O;$$
$$2HNO_3 + 10H = N_2 + 6H_2O;$$
$$2HNO_3 + 12H = 2NH_2OH + 4H_2O;$$
$$2HNO_3 + 16H = 2NH_3 + 6H_2O.$$

Gewöhnlich findet bei der Behandlung von Metallen mit Salpetersäure von diesen Reaktionen diejenige statt, durch welche Stickstoffoxyd, NO, entsteht. Die Oxyde NO_2 und N_2O_3 werden leicht zu Stickstoffoxyd reduziert.

Wenn das Element, auf welches die Säure einwirkt, nicht das Vermögen hat, den Wasserstoff zu ersetzen, so besteht die Wirkung der Säure in einer Oxydation. Dies ist der Fall, wenn die Salpetersäure auf Zinn, Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel u. s. w. einwirkt. In allen diesen Fällen wird ein Oxydationsprodukt gebildet. Zinn wird in normale Zinnsäure, $Sn(OH)_4$, verwandelt, Phosphor in Phosphorsäure, $PO(OH)_3$, Kohlenstoff in Kohlendioxyd, CO_2, und Schwefel in Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$. Kohlenstoffverbindungen werden leicht durch Salpetersäure zersetzt. In Berührung mit der Haut erzeugt sie gefährliche Wunden. Durch Einwirkung auf einige beständige Kohlenstoffverbindungen erzeugt sie sogenannte *Nitroverbindungen*, ähnlich wie das Chlor bei einer Einwirkung auf diese Verbindungen Chlorsubstitutionsprodukte bildet. Die folgende Gleichung drückt die Bildung einer solchen Nitroverbindung aus:

$$C_6H_6 + HO.NO_2 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

C_6H_6 ist Benzol, $C_6H_5.NO_2$ Nitrobenzol.

Die Salpetersäure, wie sie gewöhnlich im Laboratorium gebraucht wird, hat hat das spezifische Gewicht 1.2 und enthält 32 Prozent HNO_3. Die Säure des Handels enthält ungefähr 68 Prozent HNO_3.

Wenn ein Gemisch von Salpetersäure und Wasser unter dem gewöhnlichen Luftdruck gekocht wird, so verliert es

entweder Wasser oder Salpetersäure, bis es 68 Prozent Säure enthält. Eine Flüssigkeit von dieser Zusammensetzung geht bei 120° unzersetzt über. Dieselbe ist jedoch kein bestimmtes Hydrat der Säure, obgleich sie annähernd die Zusammensetzung der normalen Salpetersäure, $N(OH)_5$ oder $HNO_3 + 2H_2O$ hat. Wahrscheinlich ist dieses Hydrat der Hauptbestandteil des Gemisches.

Die Salpetersäure ist eine starke einbasische Säure. Ihre Salze haben die allgemeine Formel MNO_3 und sind alle in Wasser löslich. Da die Salpetersäure eine starke Säure ist und da alle normalen Nitrate in Wasser löslich sind, ist die Säure eins der besten Lösungsmittel. Andererseits bildet sie basische Salze, von denen einige in Wasser schwer löslich oder unlöslich sind. Ein solches unlösliches basisches Nitrat ist das Wismutnitrat von der Formel $Bi\begin{cases}NO_3\\OH\\OH\end{cases}$. Dasselbe ist als Wismutydroxyd zu betrachten, welches zu einem Drittel durch Salpetersäure neutralisiert ist. Es gibt einige Salze der Schwefelsäure, die sich wahrscheinlich von der normalen Säure $N(OH)_5$ ableiten, z. B. das Bleisalz HPb_3O_6N. Dasselbe ist wahrscheinlich ein basisches Salz der normalen Säure, dessen Konstitution durch die Formel $N\begin{cases}O\!>\!Pb\\O\\O\!>\!Pb\\O\\O.Pb.OH\end{cases}$ auszudrücken ist. Es gibt auch einige Nitrate, die sich von der Säure $NO(OH)_3$ ableiten. Dieselbe entsteht aus der normalen Säure durch Austritt von einem Molekül Wasser:

$$N(OH)_5 = NO(OH)_3 + H_2O.$$

Bei weitem die Mehrzahl der Nitrate leitet sich von der Säure HNO_3 ab.

Rote rauchende Salpetersäure entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salpeter, wenn die Temperatur hin-

reichend gesteigert wird, damit das saure Sulfat auf das Nitrat einwirkt:

$$NaNO_3 + HNaSO_4 = Na_2SO_4 + HNO_3.$$

Bei dieser Temperatur wird ein Teil der Salpetersäure zersetzt. Das entstehende Stickstoffperoxyd wird von der Säure absorbiert, und das Produkt, welches man auf diese Weise erhält, ist die rote rauchende Salpetersäure. Sie wirkt kräftiger als die gewöhnliche Salpetersäure. Wenn sie erwärmt wird, so gibt sie Stickstoffperoxyd ab, und wenn sie mit Wasser verdünnt wird, so verwandelt sie sich in die gewöhnliche Salpetersäure, indem das Stickstoffperoxyd durch Wasser zersetzt wird, wodurch Salpetersäure und je nach der Temperatur des Wassers Stickstoffoxyd oder salpetrige Säure entsteht:

Salpetersalzsäure oder Königswasser ist ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Salzsäure. Es erhielt den Namen Königswasser, weil es das Gold, den König der Metalle, auflöst. Die Wirkung beruht darauf, dass die Flüssigkeit Chlor abgibt. Ausserdem bildet sich eine Verbindung, die ebenfalls Chlor abgibt, deren Zusammensetzung jedoch wegen ihrer grossen Unbeständigkeit nicht genau bestimmt ist. Dieselbe entspricht jedoch der Formel $NOCl_2$ oder $NOCl$. Bei der Einwirkung von Königswasser auf Metalle entsteht das Chlorid.

Salpetrige Säure, HNO_2. — Wenn gewisse Salze der Salpetersäure reduziert werden, so gehen sie in die entsprechenden Nitrite über. Wenn z. B. Kaliumnitrat mit metallischem Blei erhitzt wird, so findet folgende Reaktion statt:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO.$$

Auch wenn Kaliumnitrat allein erhitzt wird, verliert es Sauerstoff und geht in das Nitrit über:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2.$$

Die Zersetzung ist jedoch nicht vollständig und das Produkt enthält immer mehr oder weniger Nitrat.

Wenn man die salpetrige Säure aus einem ihrer Salze zu isolieren sucht, so erhält man statt der Säure selbst das

Anhydrid derselben, Stickstofftrioxyd. Wenn man z. B. Schwefelsäure auf Kaliumnitrat einwirken lässt, so findet die folgende Reaktion statt:

$$2KNO_2 + H_2SO_4 = N_2O_3 + H_2O + K_2SO_4.$$

Es ist möglich, dass zuerst salpetrige Säure entsteht und dass diese dann in das Anhydrid und Wasser zerfällt:

$$2KNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + K_2SO_4;$$

$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O.$$

Man wird eine gewisse Analogie zwischen dieser Reaktion und derjenigen bemerken, welche bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf ein Ammoniumsalz stattfindet. In diesem Falle entsteht wahrscheinlich zuerst Ammoniumhydroxyd und dieses zerfällt in Ammoniak und Wasser.

Es sind Salze bekannt, welche sich von der normalen salpetrigen Säure, $N(OH)_3$, ableiten. Die meisten Nitrite entsprechen jedoch der Säure $NO(OH)$, die sich von der normalen Säure durch den Austritt von einem Molekül Wasser ableitet:

$$N(OH)_2 = NO(OH) + H_2O.$$

Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$. — Das Kaliumsalz dieser Säure, von welcher wenig bekannt ist, erhält man durch Reduktion von gelöstem Kaliumnitrat:

$$KNO_3 + 2H_2 = KNO + 2H_2O.$$

Als Reduktionsmittel dient Natriumamalgam, eine Verbindung von Quecksilber mit Natrium, die durch Wasser zersetzt wird. Durch Einwirkung des Natriums auf Wasser entsteht Wasserstoff. Statt des Nitrats kann auch das Nitrit vorteilhaft benutzt werden. Die freie Säure selbst zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach in Stickstoffoxydul und Wasser:

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O.$$

Das Stickstoffoxydul ist also das anscheinend Anhydrid der untersalpetrigen Säure, allein die Lösung desselben in Wasser bildet

keine Salze der Säure. Das Molekulargewicht eines flüchtigen Derivats der untersalpetrigen Säure, welches man bestimmt hat, zeigt an, dass die Formel der Säure $H_2N_2O_2$ ist. Die Struktur derselben entpricht wahrscheinlich der Formel $\begin{matrix} N(OH) \\ \Vert \\ N(OH) \end{matrix}$.

Stickstoffoxydul, N_2O. — Diese Verbindung kann durch Reduktion der Salpetersäure dargestellt werden und entsteht zuweilen in grosser Menge, wenn Kupfer mit konzentrierter Säure behandelt wird. Wenn man das Stickstoffoxydul in dieser Weise darstellt, ist es jedoch stets mit einer grossen Menge von Stickstoffoxyd vermischt. Am besten stellt man es durch Erhitzen von Ammoniumnitrat dar. Dasselbe zerfällt in Stickstoffoxydul und Wasser:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

In ähnlicher Weise zerfällt, wie wir gesehen haben, Ammoniumnitrit beim Erwärmen in freien Stickstoff und Wasser:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Bei diesen Reaktionen macht sich das Bestreben von Sauerstoff und Wasserstoff geltend, sich bei höherer Temperatur zu verbinden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses Bestreben nicht stark genug, um eine Störung des Gleichgewichts zwischen den Teilen der Verbindung zu verursachen. Wenn die Temperatur gesteigert wird, macht sich die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff geltend und das Gleichgewicht wird gestört. Die beiden Elemente vereinigen sich zu Wasser und es tritt die angegebene Zersetzung ein.

Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas von süsslichem Geschmack und Geruch. Sein spezifisches Gewicht ist 1.527. Ein Volum Wasser löst bei 0° etwas mehr als ein gleiches Volum des Gases. Es unterhält die Verbrennung fast ebenso lebhaft als Sauerstoff. Einige Substanzen jedoch, die in Sauerstoff brennen, brennen in Stickstoffoxydul nicht. Schwefel,

der in Sauerstoff brennt, erlischt in Stickstoffoxydul, wenn er nicht vorher auf eine hohe Temperatur erhitzt wird. Um die Wirkung dieser Verbindung bei der Unterhaltung der Verbrennung zu verstehen, muss man bedenken, dass bei einer Verbrennung in Sauerstoff die Moleküle desselben zunächst in Atome zerfallen müssen, bevor eine Vereinigung mit dem brennenden Körper stattfinden kann. Wenn z. B. Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengebracht werden, so ist zuerst ein Zustand vorhanden, der durch folgende Symbole ausgedrückt wird:

$$O_2 + C.$$

Die Frage nach dem Zustand des Kohlenstoffs ist dabei offen gelassen. Wenn die Temperatur hinreichend gesteigert wird, so tritt folgender Zustand ein:

$$O + O + C.$$

Dann findet die folgende Reaktion statt:

$$O + O + C = CO_2.$$

Bei der Verbrennung im freien Sauerstoff ist daher immer ein gewisser Widerstand zu überwinden. Wenn nun ein brennbarer Körper in ein Gas gebracht wird, welches seinen Sauerstoff leicht abgibt, so ist der Zustand ein ganz ähnlicher wie bei der Verbrennung in freiem Sauerstoff. Wenn die Temperatur gesteigert wird, so zerfällt das Gas und es tritt Verbrennung ein. Das Stickstoffoxydul zerfällt zunächst in folgender Weise:

$$N_2O = N + N + O.$$

Der Sauerstoff, welcher sich im atomistischen Zustand befindet, bewirkt dann die Verbrennung.

Wenn das Stickstoffoxydul eingeatmet wird, so bewirkt es eine Art Vergiftung, die sich durch ein eigentümliches hysterisches Lachen äussert. Diesem Umstand verdankt es den Namen *Lachgas*. In grösserer Menge eingeatmet bewirkt es Bewusstlosigkeit und Unempfindlichkeit gegen Schmerz.

Es wird daher bei kleineren chirurgischen, namentlich zahnärztlichen Operationen als Betäubungsmittel benutzt.

Das Gas lässt sich durch Abkühlung und Druck leicht zu einer Flüssigkeit verdichten. Flüssiges Stickstoffoxydul wird jetzt in eisernen Cylindern in den Handel gebracht. Will man das Gas benutzen, so hat man nur nötig, den Hahn des Cylinders zu öffnen. Wenn die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kommt, so verwandelt sie sich sehr schnell in Gas. Dabei wird die Temperatur so stark erniedrigt, dass ein Teil der Flüssigkeit erstarrt.

Stickstoffoxyd, NO. — Dieses ist die beständigste Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff und es ist das gewöhnliche Produkt der Reduktion der Salpetersäure. Wenn z. B. die Salpetersäure auf Kupfer und andere metallische Elemente einwirkt, so entsteht hauptsächlich Stickstoffoxyd, wenn auch die Reduktion, wie wir gesehen haben, weiter gehen kann. Die Einwirkung der Salpetersäure auf Kupfer kann in der Bildung des Nitrats nach der Gleichung

$$Cu = 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2H$$

und der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs auf Salpetersäure bestehen;

$$2HNO_3 + 6H = 2NO + 4H_2O.$$

Die vollständige Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Berücksichtigt man andererseits, dass die Salpetersäure leicht Sauerstoff abgibt und das Kupfer leicht Sauerstoff aufnimmt, so kann man auch annehmen, dass das Kupfer in folgender Weise der Salpetersäure direkt Sauerstoff entzieht:

$$2HNO_3 + 3Cu = 3CuO + H_2O + 2NO.$$

Das Kupferoxyd wird dann natürlich sofort durch Salpetersäure in Kupfernitrat verwandelt:

$$6HNO_3 + 3CuO = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O.$$

Wenn man diese beiden Gleichungen zu einer einzigen zusammenzieht, so kommt man zu derselben Gleichung für die Gesamtreaktion wie im ersten Falle. Das spezifische Gewicht der Salpetersäure darf nicht höher als 1.2 sein und die Temperatur muss niedrig gehalten werden, weil sonst die Salpetersäure weiter reduziert wird und viel Stickstoffoxydul entsteht.

Ein gutes Verfahren für die Darstellung von reinem Stickstoffoxyd besteht in der Behandlung von Ferrochlorid, $FeCl_2$, mit Salpeter und Salzsäure. Dabei findet folgende Reaktion statt:

$$3FeCl_2 + KNO_3 + 4HCl = 3FeCl_3 + KCl + 2H_2O + NO.$$

Die reduzierende Wirkung wird hier von dem Ferrochlorid ausgeübt, welches in Gegenwart von Salzsäure in Ferrichlorid, $FeCl_3$, überzugehen strebt. Die Gegenwart von Salzsäure allein bewirkt die Bildung des Ferrichlorids nicht, dieselbe findet jedoch statt, wenn eine Substanz gegenwärtig ist, welche Sauerstoff abgeben kann:

$$2FeCl_2 + 2HCl + O = 2FeCl_3 + H_2O.$$

Wenn Salpeter als Oxydationsmittel benutzt wird, so ist eins der Produkte, in welche er zerfällt, Stickstoffoxyd. Das Kalium vereinigt sich mit Chlor zu Kaliumchlorid.

Stickstoffoxyd ist ein farbloses Gas. Seine bemerkenswerteste Eigenschaft ist die, dass es sich in Berührung mit der Luft direkt mit Sauerstoff verbindet. Der Vorgang ist mit Wärmeentwickelung verbunden und es entsteht je nach Umständen Stickstofftrioxyd oder Stickstoffperoxyd:

$$2NO + O = N_2O_3;$$
$$2NO + 2O = 2NO_2.$$

Die entstehenden Verbindungen haben eine rotbraune Farbe, so dass die Bildung derselben leicht zu bemerken ist. Diese Reaktionen sind die Hauptursache der rötlichbraunen Dämpfe, welche man bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle und andere Elemente beobachtet.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass der Sauerstoff und der Stickstoff im Stickstoffoxyd fester mit einander verbunden sind als in den übrigen Oxyden. Die meisten brennenden Substanzen erlöschen, wenn sie in Stickstoffoxyd eingetaucht werden. Einige jedoch entziehen demselben, wenn sie auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt werden, den sämtlichen Sauerstoff oder wenigstens einen Teil desselben. Zink und Eisen entziehen ihm die Hälfte des Sauerstoffs und verwandeln es in Stickstoffoxydul. Kalium und Natrium entziehen ihm sämtlichen Sauerstoff, so dass freier Stickstoff übrigbleibt.

Eine eigentümliche Reaktion, die die Trennung des Stickstoffoxyds von anderen Gasen ermöglicht, findet statt, wenn das Oxyd in eine Lösung von Ferrosulfat, $FeSO_4$, eingeleitet wird. Es bildet sich nämlich eine unbeständige dunkelfarbige Verbindung, deren Zusammensetzung $FeSO_4 + 2NO$ zu sein scheint. Wenn die Lösung erhitzt wird, so gibt sie das reine Gas ab.

Durch nascierenden Wasserstoff wird das Stickstoffoxydul zu Ammoniak und Hydroxylamin reduziert.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3. — Dieses Oxyd entsteht durch Vereinigung von Stickstoffoxyd und Sauerstoff und durch Einwirkung von Säuren auf Nitrite. Es ist in den Gasen enthalten, welche entstehen, wenn man Salpetersäure mit Stärkemehl oder Arsentrioxyd, As_2O_3, erwärmt. Um das Gas darzustellen, erwärmt man entweder Stärke oder Arsentrioxyd gelinde mit Salpetersäure, deren spezifisches Gewicht 1.30 bis 1.35 ist. Reines Stickstofftrioxyd verdichtet sich leicht zu einer Flüssigkeit von indigoblauer Farbe. Bei einer Temperatur unter 0^0 verwandelt es sich in Gas und zerfällt zum Teil in Stickstoffperoxyd und Stickstoffoxyd:

$$N_2O_3 = NO + NO_2.$$

Mit kaltem Wasser erleidet es eine Zersetzung, bei welcher

Salpetersäure entsteht und die vielleicht durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO.$$

Wenn das Gas in Lösungen von Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd eingeleitet wird, so entstehen die entsprechenden Nitrite:

$$2KOH + N_2O_3 = 2KNO_2 + H_2O.$$

Stickstoffperoxyd, Stickstoffüberoxyd, NO_2. — Wenn Stickstoffoxyd und Sauerstoff im Verhältnis von 2 Volumen des ersteren zu 1 Volum des letzteren zusammengebracht werden, so vereinigen sich beide Gase zu Stickstoffperoxyd. Diese Beziehungen sind leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, dass zwei Moleküle Stickstoffoxyd ein Molekül Sauerstoff erfordern, um sich in das Peroxyd verwandeln zu können:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Man erhält die Verbindung sehr leicht durch Erhitzen von Bleinitrat. Dasselbe verwandelt sich unter Abgabe von Stickstoffüberoxyd und Sauerstoff in Bleioxyd:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + O.$$

Lässt man die Gase durch ein Rohr strömen, welches von einer Kältemischung umgeben ist, so verdichtet sich das Ueberoxyd zu einer Flüssigkeit, während der Sauerstoff entweicht. Wenn es vollkommen wasserfrei ist, so wird es leicht fest. Es wirkt sehr energisch auf Verbindungen ein, welche Sauerstoff aufzunehmen vermögen. In Berührung mit Wasser wird es zersetzt. Bei niedriger Temperatur entstehen salpetrige Säure und Salpetersäure:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

Wenn dagegen das Wasser warm ist, so sind die Produkte Salpetersäure und Stickstoffoxyd:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Das so gebildete Stickstoffoxyd nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich wieder in Stickstoffüberoxyd.

Dieses verwandelt sich in Berührung mit warmem Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd, bis schliesslich alles Ueberoxyd in Salpetersäure verwandelt ist.

Aus den Bestimmungen des spezifischen Gewichts des gasförmigen Peroxyds ergibt sich, dass bei niedriger Temperatur das Molekulargewicht der Formel N_2O_4, bei Temperaturen über 150° dagegen der Formel NO_2 entspricht. Die Verbindung scheint also unter dem Einfluss von Wärme eine allmähliche Zersetzung oder Dissociation zu erleiden, so dass das Gas bei Temperaturen unter 150° ein Gemisch von N_2O_4 und NO_2 ist.

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5. — Diese Verbindung, das Anhydrid der Salpetersäure, entsteht, wenn man Chlor über Silbernitrat leitet und das Produkt verdichtet. Es findet folgende Reaktion statt:

$$2AgNO_2 + Cl_2 = N_2O_5 + 2AgCl + O.$$

Es entsteht auch durch Behandlung von Salpetersäure mit Phosphorpentoxyd, P_2O_5, einer Substanz, die sich ausserordentlich leicht mit Wasser vereinigt:

$$2HNO_3 = N_2O_5 + H_2O.$$

Das Stickstoffpentoxyd ist eine krystallisierte Substanz, die leicht in Stickstoffperoxyd und Sauerstoff zerfällt und infolge dessen auf viele oxydierbare Substanzen sehr heftig einwirkt. Mit Wasser vereinigt es sich zu Salpetersäure:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Struktur der Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff. — Unsere Kenntnisse über die Struktur der im vorhergehenden behandelten Verbindungen sind sehr mangelhaft. Es gibt gegenwärtig kein Mittel, durch welches sich entscheiden lässt, ob in einer Verbindung wie z. B. Stickstoffoxydul der Sauerstoff mit beiden Stickstoffatomen verbunden ist. Man kennt keine Reaktionen, durch welche sich diese Frage entscheiden liesse. Auch bei

den anderen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff bieten sich ähnliche Schwierigkeiten. Die einfachste Ansicht über die Konstitution dieser Verbindungen besteht, wie bereits auf S. 312 gesagt wurde, in der Annahme, dass der Stickstoff in ihnen einwertig, zweiwertig, dreiwertig, vierwertig und fünfwertig ist, was durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:

$$\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!>O, \quad N=O, \quad \begin{matrix}N=O\\ \quad >O\\N=O\end{matrix}, \quad O=N=O, \quad \begin{matrix}O=N=O\\ \qquad >O\\O=N=O\end{matrix}.$$

Diese Formeln sind jedoch rein hypothetische und bringen keine Thatsachen zum Ausdruck. Wenn sich aber die Valenz des Stickstoffs in dieser Weise ändern kann, so können wir auch annehmen, dass der Sauerstoff in allen diesen Verbindungen mit Ausnahme des Stickstoffoxyduls einwertig ist. Stickstoffoxyd kann durch die Formel N—O, Stickstoffperoxyd durch die Formel $N\!\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}$ ausgedrückt werden u. s. w.

Andererseits zeigen die Elemente ein unverkennbares Bestreben, entweder mit einer geraden oder mit einer ungeraden Anzahl von Valenzen aufzutreten. Dies zeigt sich sehr deutlich bei den Gliedern der Chlorgruppe und bei den Gliedern der Schwefelgruppe. Die Beziehungen zwischen den Verbindungen von Chlor, Brom und Jod lassen sich, wie gezeigt wurde, durch die Annahme erklären, dass diese Elemente einwertig, dreiwertig, fünfwertig und siebenwertig sind. Ebenso lassen sich die Beziehungen zwischen den Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur durch die Annahme erklären, dass diese Elemente zweiwertig, vierwertig und sechswertig sind. Man darf erwarten, dass sich bei den Elementen der Stickstoffgruppe eine ähnliche Gesetzmässigkeit bemerkbar macht. Bei den Hydroxylderivaten, der salpetrigen Säure und der Salpetersäure, macht sich dieselbe Regelmässigkeit wie bei den Verbindungen des Schwefels

geltend. In der Salpetersäure ist der Stickstoff wahrscheinlich fünfwertig, in der salpetrigen Säure dreiwertig. Ferner ist der Stickstoff im Ammoniak dreiwertig, in den Ammoniumverbindungen dagegen, wie auf S. 323 bemerkt wurde, wahrscheinlich fünfwertig. Dass der Stickstoff dreiwertig und fünfwertig sein kann, unterliegt also keinem Zweifel, dass er auch einwertig sein kann, lässt sich nicht mit Bestimmtheit behaupten. Die Verbindung N_2O scheint allerdings für diese Annahme zu sprechen. Man kann indessen auch annehmen, dass der Stickstoff in derselben dreiwertig ist, wie es die Formel $\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!\!>\!O$ ausdrückt. Es bietet überhaupt keine Schwierigkeit, dem Stickstoff jede beliebige Valenz beizulegen. Im Stickstoffoxyd z. B. scheint der Stickstoff ohne Zweifel zweiwertig zu sein, wenn der Sauerstoff zweiwertig ist, und diese Verbindung bildet eine auffallende Ausnahme von der allgemeinen Regel, dass die verschiedenen Valenzen eines Elementes entweder nur geraden, oder nur ungeraden Zahlen entsprechen. Man kann allerdings die Verbindung als eine ungesättigte bezeichnen, in welcher der Stickstoff nur mit zwei seiner Affinitäten mit dem Sauerstoff verbunden ist, wie es die Formel $-N=O$ ausdrückt. Hierdurch wird aber die Schwierigkeit nicht gehoben, auch steht diese Auffassung nicht mit der Thatsache in Einklang, dass das Stickstoffoxyd ein Atom Sauerstoff aufnimmt und in Peroxyd, NO_2, übergeht. Und dann fragt es sich weiter, welches die Struktur der zuletzt erwähnten Verbindung ist. Soll sie durch die Formel $O=N=O$ bezeichnet werden? Dann würde der Stickstoff vierwertig sein. Die Verbindung geht aber leicht in die Form N_2O_4 über. Dieser Vorgang besteht vielleicht einfach darin, dass sich zwei Moleküle der Verbindung vermittelst der fünften Affinität des fünfwertigen Stickstoffs vereinigen. Die Struktur der entstehenden Verbindung würde

dann durch die Formel
$$\begin{array}{c} O=N=O \\ | \\ O=N=O \end{array}$$
auszudrücken sein. Dies ist jedoch alles fast nur Spekulation und bei unseren gegenwärtigen mangelhaften Kenntnissen über die Struktur dieser Verbindungen haben die Formeln wenig Wert. Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Struktur aller chemischen Verbindungen einen berechtigten Gegenstand der Forschung bildet.

Die Säuren des Stickstoffs lassen sich in befriedigender Weise durch dieselbe Hypothese erklären, welche bei den Säuren des Jods und des Schwefels so gute Dienste leistete. Die Salpetersäure muss als ein Derivat der höchsten Hydroxylverbindung des fünfwertigen Stickstoffs, der *normalen Salpetersäure* betrachtet werden, aus der sie durch Austritt von Wasser entsteht. Ebenso muss die salpetrige Säure als ein Derivat der höchsten Hydroxylverbindung des dreiwertigen Stickstoffs, der *normalen salpetrigen Säure*, betrachtet werden, aus der sie durch Austritt von Wasser entsteht. Es sind einige Salze bekannt, die sich von den normalen Säuren abzuleiten scheinen, allein in den meisten Fällen sind nicht sämtliche Wasserstoffatome dieser normalen Säuren durch Metalle ersetzbar, sondern bei der Salzbildung findet gewöhnlich ein Zerfallen der Verbindung in Wasser und das Salz der gewöhnlichen Säure statt.

Verbindungen des Stickstoffs mit den Elementen der Chlorgruppe. — Trotzdem sich das Chlor mit den meisten Elementen leicht verbindet und die Verbindungen beständig sind, ist die Verbindung, welche es mit dem Stickstoff bildet, äusserst unbeständig. Man erhält dieselbe durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak und durch Zersetzung einer Lösung von Ammoniumchlorid vermittelst des elektrischen Stroms. In dem letzteren Falle wirkt das an dem einen Pol auftretende Chlor auf das Ammoniumchlorid ein:

$$NH_4Cl + 6Cl = 4HCl + NCl_3.$$

Bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak entstehen, wie es scheint, verschiedene Produkte, indem die Wasserstoffatome des Ammoniaks der Reihe nach durch Chlor ersetzt werden:

$$NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + HCl;$$
$$NH_2Cl + Cl_2 = NHCl_2 + HCl;$$
$$NHCl_2 + Cl_2 = NCl_3 + HCl.$$

Das Endprodukt der substituierenden Wirkung des Chlors auf Ammoniak ist Stickstofftrichlorid oder Chlorstickstoff. Derselbe ist eine ölige Flüssigkeit, die ausserordentlich leicht zerfällt. Es ist eine der explosivsten Substanzen, welche man kennt. Er wird durch Wärme zerlegt und namentlich auch durch Berührung mit gewissen Substanzen, z. B. Terpentinöl und Kautschuk. Durch Wasser wird er langsam zersetzt, allein die Zersetzung geht, wahrscheinlich infolge der geringen Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoff, nicht so schnell vor sich wie die Zersetzung der Verbindungen von Schwefel und Chlor. Direktes Sonnenlicht bewirkt Explosion des Chlorids.

Wenn Ammoniak mit Jod behandelt wird, so finden ähnliche Reaktionen statt wie bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak. Es bilden sich Stickstoffjodide und das Endprodukt der Reaktion ist das Trijodid, NJ_3, auch Jodstickstoff genannt. Diese Verbindungen sind ebenso wie die entsprechenden Chlorverbindungen äusserst explosiv. Um es darzustellen, bringt man etwas gepulvertes Jod auf ein Filter und übergiesst es mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit. Man darf nur sehr geringe Mengen auf einmal darstellen. Wenn sie trocken ist, explodiert sie heftig, selbst wenn sie mit weichen Substanzen in Berührung kommt. Auch sich selbst überlassen explodiert sie. Die verschiedenen Stickstoffjodide werden durch Wasser langsam zersetzt.

Verbindungen des Stickstoffs mit den Gliedern der

Schwefelgruppe. — Der Stickstoff bildet mit dem Schwefel eine Verbindung, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen. Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Stickstoffoxyd, NO. Zu den interessantesten Verbindungen, welche Schwefel und Stickstoff enthalten, gehört die bereits früher bei der Beschreibung der Darstellung der Schwefelsäure erwähnte Nitrosylschwefelsäure. Sie entsteht durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf rauchende Salpetersäure:

$$NO_2(OH) + SO_2 = SO_2\langle{}^{NO_2}_{OH}\,.$$

Bei der Fabrikation der Schwefelsäure entsteht sie durch Einwirkung von Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff auf Stickstofftrioxyd:

$$2SO_2 + H_2O + N_2O_3 + 2O = 2SO_2\langle{}^{NO_2}_{OH}\,,$$

sowie durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Schwefelsäure:

$$2NO_2 + SO_2\langle{}^{OH}_{OH} = SO_2\langle{}^{NO_2}_{OH} + HNO_3.$$

Mit Wasser behandelt zerfällt sie in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd. Um bei der Fabrikation der Schwefelsäure den Verlust von Stickstoffoxyden zu vermeiden, werden wie man sich erinnern wird, die Gase, bevor sie entweichen, im Gay-Lussac'schen Turm mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung gebracht. Die Oxyde bilden mit der Schwefelsäure ähnliche Verbindungen wie Nitrosylschwefelsäure, und wenn diese mit »Kammersäure« verdünnt und durch die aus dem Schwefelofen kommenden heissen Gase erwärmt werden, so geben sie die Stickstoffoxyde ab.

SIEBZEHNTES KAPITEL.

Elemente der Familie V, Gruppe B: Phosphor. Arsen. Antimon. Wismut. Die Elemente und ihre Verbindungen mit Wasserstoff.

Allgemeines. — Die Elemente dieser Gruppe stehen zum Stickstoff in derselben Beziehung wie die Glieder der Schwefelgruppe zum Sauerstoff und die Glieder der Chlorgruppe zum Fluor. Sie bilden im allgemeinen Verbindungen von demselben Charakter und von ähnlicher Zusammensetzung. Zugleich bemerkt man beim Uebergang von einem Glied der Gruppe zum anderen eine stufenweise Aenderung der Eigenschaften. Die Elemente dieser Gruppe sind wie der Stickstoff säurebildend, doch nimmt diese Eigenschaft von Stickstoff zum Wismut hin ab. Antimon ist zugleich ein säurebildendes und ein basenbildendes Element, während das Wismut mehr basisch als sauer ist. Die Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen nimmt vom Stickstoff zum Antimon ab. Wismut bildet überhaupt keine Wasserstoffverbindung. Ammoniak ist, wie wir gesehen haben, stark basisch. Die entsprechende Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff hat schwache, die Verbindungen des Arsens und Antimons haben gar keine basischen Eigenschaften. Diese Wasserstoffverbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem Ammoniak:

$$NH_3: \quad PH_3, \quad AsH_3, \quad SbH_3.$$

Mit Chlor bilden sie alle eine dem Stickstofftrichlorid entsprechende Verbindung. Phosphor und Antimon bilden ausserdem Verbindungen, in denen sie fünfwertig sind, und das

Wismut bildet ausser dem Trichlorid ein Dichlorid, $BiCl_2$. Es existieren also von diesen Elementen die folgenden Verbindungen mit Chlor:

				$BiCl_2$
NCl_3:	PCl_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$
	PCl_5		$SbCl_5$.	

Mis Ausnahme von Wismut bilden sie alle zwei Oxyde, die dem Stickstofftrioxyd und dem Stickstoffpentoxyd entsprechen:

N_2O_3:	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
N_2O_5:	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5.	

Keines von den Elementen dieser Gruppe bildet so zahlreiche Verbindungen mit Sauerstoff wie der Stickstoff. Doch bildet Antimon das dem Stickstoffperoxyd, N_2O_4, entsprechende Oxyd Sb_2O_4, und Wismut das dem Stickstoffoxyd, NO, entsprechende Oxyd Bi_2O_2 oder BiO.

Die Hydroxylverbindungen oder Säuren leiten sich wie die entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs von den höchsten Hydroxylverbindungen ab, in denen die Elemente fünfwertig, beziehungsweise dreiwertig sind, d. h. die eine dieser Verbindungen kann als ein Derivat des Hydroxyds $M(OH)_5$, das andere als ein Derivat des Hydroxyds $M(OH)_3$ betrachtet werden. Die entsprechenden Stickstoffverbindungen gehen durch Austritt von zwei Molekülen Wasser in $NO_2(OH)$, beziehungsweise NO(OH) über. Die entsprechenden Verbindungen der Phosphorgruppe zerfallen in ähnlicher Weise, nur tritt weniger Wasser aus als aus den Stickstoffverbindungen. Es gilt hier dieselbe Regel wie bei den Verbindungen der Schwefelgruppe und der Chlorgruppe. Die normalen Säuren verlieren soviel Wasser, dass die entstehenden Verbindungen dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten wie die Wasserstoffverbindungen der Elemente. Die Hydroxylderivate des Chlors zerfallen im allgemeinen so, dass Verbindungen mit einem Chloratom entstehen. Aus $Cl(OH)_7$ entsteht $ClO_3(OH)$, aus $Cl(OH)_5$ entsteht $ClO_2(OH)$, u. s. w.

Die Anzahl der Chloratome in diesen Verbindungen ist dieselbe wie im Chlorwasserstoff. Die normale Schwefelsäure $S(OH)_6$ zerfällt in Wasser und $SO_2(OH)_2$ u. s. w. Die Anzahl der Wasserstoffatome in den gewöhnlichen Säuren der Elemente der Schwefelgruppe ist dieselbe wie in der Wasserstoffverbindung des Schwefels, SH_2. Diese Regel gilt nicht für den Stickstoff, da dessen Verbindungen so zerfallen, dass Verbindungen entstehen, die ein Atom Wasserstoff enthalten, Phosphor, Arsen und Antimon dagegen befolgen die Regel, indem die Hauptsäuren dieser Elemente drei Atome Wasserstoff im Molekül enthalten. Es gibt zwei Reihen von Säuren, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:

$$H_3PO_3 \quad H_3AsO_3 \quad H_3SbO_3$$
$$H_3PO_4 \quad H_3AsO_4 \quad H_3SbO_4.$$

Der Phosphor bildet aber ausserdem noch einige andere Säuren. Die wichtigsten derselben stehen in einfachen Beziehungen zu der Säure H_3PO_4, der sogenannten *Orthophosphorsäure*. Die einfachste Ansicht über die Phosphorsäure von der Formel H_3PO_4 und die entsprechenden Verbindungen von Arsen und Antimon besteht darin, dass sie sich von der entsprechenden normalen Säure durch Austritt eines Moleküls Wasser ableiten. Die normale Phosphorsäure ist $P(OH)_5$. Durch Austritt eines Moleküls Wasser geht sie in die gewöhnliche Phosphorsäure oder Orthophosphorsäure über:

$$P(OH)_5 = PO(OH)_3 + H_2O.$$

Normale phosphorige Säure ist $P(OH)_3$. Ob die gewöhnliche phosphorige Säure diese Struktur besitzt, ist eine Frage, deren Beantwortung augenblicklich mit Schwierigkeiten verbunden ist. Durch Austritt eines weiteren Moleküls Wasser verwandelt sich die Orthophosphorsäure in die der Salpetersäure entsprechende *Metaphosphorsäure*:

$$PO(OH)_3 = PO_2(OH) + H_2O.$$

Die Reihe der Phosphorsäuren H_3PO_2, H_3PO_3 und H_3PO_4

erinnert an die Reihe der Schwefelsäuren H_2SO_2, H_2SO_3 und H_2SO_4, sowie an die Reihe der Chlorsäuren $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$ und $HClO_4$.

Auch das Arsen und das Antimon bilden Säuren, die der Metaphosphorsäure entsprechen, die *Metarsensäure* und die *Metantimonsäure*.

Durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen gewöhnlicher Phosphorsäure entsteht die sogenannte *Pyrophosphorsäure*, $H_4P_2O_7$, die zu der gewöhnlichen Phosphorsäure in derselben Beziehung steht wie die Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure zur gewöhnlichen Schwefelsäure:

$$\begin{matrix} SO_2\langle^{OH}_{OH} \\ SO_2\langle^{OH}_{OH} \end{matrix} = \begin{matrix} SO_2\langle^{OH} \\ \rangle O \\ SO_2\langle_{OH} \end{matrix} + H_2O.$$

$$\begin{matrix} PO\begin{matrix} -OH \\ -OH \\ -OH \end{matrix} \\ PO\begin{matrix} -OH \\ -OH \\ -OH \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} PO\begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} \\ \rangle O \\ PO\begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} \end{matrix} + H_2O.$$

Auch von der gewöhnlichen Arsensäure und der gewöhnlichen Antimonsäure gibt es ähnliche Derivate, die sogenannte *Pyroarsensäure* und *Pyroantimonsäure*. Die Elemente der Phosphorgruppe bilden Verbindungen mit Sauerstoff und Chlor, sogenannte Oxychloride, welche im allgemeinen Aehnlichkeit mit den Oxychloriden der Glieder der Schwefelgruppe haben. Beispiele solcher Oxychloride sind Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, Antimonoxychlorid, $SbOCl$, und Wismutoxychlorid, $BiOCl$. Phosphoroxychlorid wird sehr leicht von Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt:

$$PO\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\HOH\\HOH\end{matrix} = PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3HCl.$$

Die Oxychloride von Antimon und Wismut werden nicht vollständig durch Wasser zersetzt. Dies steht mit der bereits erwähnten Thatsache in Einklang, dass die Chloride der säurebildenden Elemente im allgemeinen leicht durch Wasser zersetzt und in Hydroxylverbindungen verwandelt werden, während die Chloride der basenbildenden Elemente nicht leicht in dieser Weise zersetzt werden. Umgekehrt werden in der Regel die Oxyde und Hydroxyde derselben leicht durch Salzsäure in Chloride verwandelt. Elemente, die wie Antimon und Wismut zugleich die Rolle von basenbildenden und säurebildenden Elementen spielen, bilden beständige Oxychloride.

Von den Elementen dieser Gruppe kommt der Phosphor in der Natur am häufigsten, Wismut am wenigsten häufig vor. Phosphor kommt nur in Verbindung mit anderen Elementen, Arsen, Antimon und Wismut kommen sowohl gediegen als auch mit anderen Elementen verbunden vor. Alle vier Elemente der Gruppe finden in den Gewerben Anwendung, sowohl im freien Zustand, als auch in Verbindungen.

Phosphor, P (A.G. 30.96).

Vorkommen. — Der Name Phosphor ist von dem griechischen φῶς, das Licht, und φέρειν, tragen, abgeleitet, und zwar verdankt das Element diesen Namen dem Umstand, dass es im Dunkeln leuchtet und sich leicht entzündet. Der Phosphor kommt in der Natur in Form von Phosphaten vor, die sich von der Orthophosphorsäure, H_3PO_4, ableiten. Das wichtigste derselben ist das Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, welches den Hauptbestandteil der Mineralien *Phosphorit* und *Apatit* und der Knochenasche ausmacht. Die Phosphate sind ebenso wie die Nitrate im Boden weit verbreitet und sind

von grosser Wichtigkeit für das Pflanzenleben. Die in den Knochen enthaltenen Phosphate werden dem tierischen Körper durch die Nahrung zugeführt. Alle Pflanzen, welche als Nahrungsmittel dienen, enthalten geringe Mengen Phosphate, die sie aus dem Boden aufnehmen. Die in den Körper aufgenommenen Phosphate werden zum Teil wieder durch die Exkremente und den Urin ausgeschieden. Der Phosphor wurde im Jahr 1669 durch eine Untersuchung des Urins entdeckt, die bezweckte, den Stein der Weisen aufzufinden. Gegenwärtig wird der Phosphor ausschliesslich aus Knochen gewonnen.

Darstellung. — Die Knochen enthalten ausser den Phosphaten beträchtliche Mengen organischer Substanzen. Wenn dieselben verbrannt werden, so entweichen die organischen Substanzen zum grössten Teil in Gestalt von Kohlendioxyd, Wasser und flüchtigen Stickstoffverbindungen, und die mineralischen oder erdigen Bestandteile bleiben als Asche zurück. Der Hauptbestandteil derselben ist tertiäres Calciumphosphat oder Phosphorsäure, deren sämtlicher Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Da das Calcium zweiwertig ist und das Molekül der Phosphorsäure drei Atome Wasserstoff enthält, so kann der sämtliche Wasserstoff am einfachsten durch Calcium ersetzt werden, indem an die Stelle von sechs Wasserstoffatomen zweier Moleküle Phosphorsäure drei zweiwertige Calciumatome treten. Hierdurch entsteht eine Verbindung von der Formel $Ca_3(PO_4)_2$. Es handelt sich nun darum, aus diesem Calciumphosphat den Phosphor zu isolieren. Das Salz ist unlöslich in Wasser und es gibt kein einfaches Verfahren, durch welches sich der Phosphor aus demselben ausscheiden liesse. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wird es in primäres Calciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$, verwandelt, welches in Wasser löslich ist. Zugleich entsteht Calciumsulfat, welches in Wasser schwer löslich ist. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Wenn ein primäres Phosphat, MH_2PO_4, erhitzt wird, so wird es in das entsprechende Metaphosphat, MPO_3, verwandelt:

$$MH_2PO_4 = MPO_3 + H_2O.$$

Die Umwandlung des primären Calciumphosphats wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O.$$

Wenn Calciummetaphosphat mit Kohle gemischt und das Gemisch in einer Retorte erhitzt wird, so werden zwei Drittel des Phosphors frei und destillieren über:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = 4P + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO.$$

Ein Drittel des Phosphors wird in tertiäres Calciumphosphat zurückverwandelt. Wenn aber der Masse eine genügende Menge Sand, SiO_2, zugesetzt wird, so bildet sich Calciumsilikat und sämtlicher Phosphor wird frei:

$$2Ca(PO_3)_2 + 2SiO_2 + 10C = 2CaSiO_3 + 10CO + 4P.$$

Der Phosphor geht in Form von Dampf über und wird unter Wasser verdichtet. Der auf diese Weise gewonnene rohe Phosphor muss zunächst einem Reinigungsprozess unterworfen werden. Er wird zu diesem Zwecke im geschmolzenen Zustand unter Wasser durch Gemsleder gepresst oder nochmals aus eisernen Retorten destilliert. Man lässt denselben in gläsernen oder kupfernen Formen in Stangenform erstarren. In dieser Form kommt er in den Handel.

Es werden gegenwärtig ungefähr 2500 Tonnen Phosphor in einem Jahr gewonnen, und zwar fast ausschliesslich in zwei Fabriken, von denen sich die eine in England, die andere in Frankreich befindet. Erst seit ganz kurzer Zeit wird auch in Schweden Phosphor fabriziert.

Eigenschaften. — Gewöhnlicher Phosphor ist farblos oder schwach gelblich, durchscheinend. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt er sich wie Wachs schneiden, bei niedriger Temperatur dagegen wird er hart und spröde. Er schmilzt

bei 44° und siedet bei 290°. In Wasser ist er unlöslich. Wenn er längere Zeit unter Wasser im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt wird, so wird er undurchsichtig, an der Oberfläche krystallinisch und gelb. Er löst sich in Schwefelkohlenstoff und krystallisiert, wenn er sich aus der Lösung ausscheidet. In Berührung mit der Luft leuchtet er und stösst Dämpfe aus. Er ist sehr giftig und die Einatmung geringer Mengen des Dampfes verursachen ernste Störungen. Die Arbeiter in den Phosphorfabriken leiden häufig an Phosphorvergiftung. Dieselbe macht sich in einer allmählichen Zersetzung der Kieferknochen bemerklich. In den Magen gebracht wirkt der Phosphor ebenfalls als Gift, welches bereits in geringer Menge tötlich wirkt. Wenn er an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich bei 50°. Auch durch Reibung entzündet er sich, und er muss mit der grössten Vorsicht behandelt werden, da er sehr gefährliche und schwer heilende Wunden erzeugt. Wenn er in der Luft verbrennt, so verwandelt er sich in Phosphorpentoxyd, P_2O_5, dasselbe Produkt, welches sich bei der Verbrennung in Sauerstoff bildet. Auch mit anderen Elementen verbindet er sich direkt, häufig unter Entwickelung von Licht. Wenn er z. B. mit Chlor, Brom und Jod zusammengebracht wird, so bildet er die Verbindungen PCl_3, PBr_3 und PJ_3. Er verbindet sich auch mit Schwefel. Bringt man ein Stück Phosphor in Wasser und erhitzt dasselbe zum Sieden, so verflüchtigt sich ein Teil des Phosphors mit den Wasserdämpfen. Wenn man den Versuch im Dunkeln ausführt und den Wasserdampf in einem Glasrohr verdichtet, so zeigt dasselbe da, wo sich der Phosphor verdichtet, ein phosphoreszierendes Licht. Diese Erscheinung benutzt man zur Entdeckung des Phosphors in Vergiftungsfällen.

Infolge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff entzieht er dieses Element manchen Verbindungen desselben. Wenn man z. B. eine Lösung von Phosphor in Schwefel-

kohlenstoff zu einer Lösung von Kupfersulfat hinzufügt, so scheidet sich metallisches Kupfer aus, indem zugleich Kupferphosphat und eine Verbindung von Kupfer und Phosphor entsteht.

Wenn Phosphor längere Zeit unter Wasser aufbewahrt und der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird, so wird er zuerst gelb, dann rötlich und zuletzt rot. Dieselbe Veränderung erleidet der Phosphor, wenn er einige Zeit in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzt wird, ebenso, und zwar sehr schnell, wenn er in einem geschlossenen Rohr auf 300° erhitzt wird. Die rote Substanz, welche man auf diese Weise erhält, hat ganz andere Eigenschaften als der gewöhnliche Phosphor. Dieser sogenannte *rote Phosphor* ist ein Pulver von roter Farbe, welches häufig eine krystallinische Struktur besitzt. Er leuchtet nicht, schmilzt nicht bei niedriger Temperatur, ist nicht giftig und entzündet sich nicht leicht. In Schwefelkohlenstoff ist er nicht löslich. Diese rote Modifikation des Phosphors ist in jeder Hinsicht eine viel weniger wirksame Substanz als der gewöhnliche Phosphor. In einer Atmosphäre von Kohlendioxyd wird er in gewöhnlichen Phosphor verwandelt, wenn er auf 261° erhitzt wird. Wenn er in der Luft auf diese Temperatur erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt zu demselben Produkt wie der gewöhnliche Phosphor.

Wenn Phosphor zusammen mit Blei in einem luftleeren zugeschmolzenen Rohr acht bis zehn Stunden lang auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt wird, so zeigt sich das Blei nach dem Erkalten mit dunkeln Krystallen bedeckt, die sich an der Luft nicht verändern. Auch im Inneren des Bleis bilden sich Krystalle. Es ist dies der sogenannte *rhomboëdrische* oder *metallische Phosphor*. Den letzteren Namen hat er wegen seines metallischen Glanzes. Er ist nicht, wie der gewöhnliche Phosphor, flüchtig.

Wenn der Phosphordampf in einer Atmosphäre von

Wasserstoff plötzlich durch Eiswasser abgekühlt wird, so verdichtet er sich auf der Oberfläche des Wassers in Gestalt eines schneeweissen Pulvers. Diese Varietät verändert sich unter Wasser sehr wenig, selbst wenn sie längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt wird. Wenn er auf Filtrierpapier der Luft ausgesetzt wird, so stösst er dichte Nebel aus, dann schmilzt er und verwandelt sich in gewöhnlichen Phosphor, entzündet sich jedoch unter diesen Umständen in der Regel nicht.

Wenn Phosphor mit Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure behandelt wird, so wird er langsam in Phosphorsäure verwandelt, ebenso wie Schwefel unter diesen Umständen in Schwefelsäure verwandelt wird.

Anwendung des Phosphors. — Der Phosphor dient hauptsächlich zur Fabrikation von Zündhölzchen und zum Vergiften von Ungeziefer. Die verschiedenen Gemische, welche zur Anfertigung von Zündhölzchen dienen, bestehen fast alle aus Phosphor, einer Verbindung, die oxydierend wirkt, und einer neutralen Substanz, durch welche diese beiden Bestandteile zusammengehalten werden. Ein solches Gemisch kann z. B. zusammengesetzt sein aus 2 Teilen Phosphor, 1 Teil Mangandioxyd, 3 Teilen Kreide, $^1/_8$ Teil Kienruss und 5 Teilen Leim. Die Masse der sogenannten »Sicherheitszündhölzer« besteht aus Kaliumchlorat, Kaliumdichromat, Mennige und Antimontrisulfid. Dieselben entzünden sich nicht durch blosse Reibung, sondern nur an einer Reibfläche, die mit einem Gemisch von rotem Phosphor und Antimontrisulfid überzogen ist.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff. — Es gibt drei Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff, eine in der Zusammensetzung dem Ammoniak entsprechende gasförmige, PH_3, eine dem Hydrazin entsprechende flüssige, P_2H_4, und eine feste von der Zusammensetzung P_4H_2.

Phosphin, gasförmiger Phosphorwasserstoff, PH_3. — Diese Verbindung entsteht, wenn phosphorige oder unterphosphorige Säure erhitzt wird. Dabei finden die folgenden Zersetzungen statt:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3;$$
$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3.$$

Einen ganz ähnlichen Vorgang haben wir bei den Schwefelverbindungen kennen gelernt. Wenn man ein Salz irgend einer Sauerstoffsäure des Schwefels mit Ausnahme der Schwefelsäure erhitzt, so verwandelt sich, wie man sich erinnern wird, das Salz im allgemeinen in das Sulfat, während sich die zur Bildung dieses Sulfats nicht erforderlichen Elemente zu einer einfacheren Verbindung vereinigen. Wenn z. B. Natriumthiosulfat erhitzt wird, so zerfällt es in Natriumsulfat und Natriumpentasulfid:

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

Natriumsulfit zerfällt in Natriumsulfat und Natriumsulfid:

$$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S.$$

Für die Darstellung des Phosphorwasserstoffs gibt es noch verschiedene andere Methoden. (1) Wenn man Phosphor mit einer starken Lösung von Kaliumhydroxyd erwärmt, so findet die folgende Reaktion statt:

$$3KOH + 4P + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3.$$

Die Verbindung KH_2PO_2 ist Kaliumhypophosphit, ein Salz der unterphosphorigen Säure, H_3PO_2. (2) Phosphorwasserstoff entsteht ferner bei Einwirkung von Calciumphosphid (Phosphorcalcium) auf Wasser oder Salzsäure. Wenn man annimmt, dass die Zusammensetzung des Calciumphosphids der Formel Ca_3P_2 entspricht, so wird die Reaktion mit Salzsäure ausgedrückt durch die Gleichung

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3.$$

(3) Endlich entsteht Phosphorwasserstoff, wenn man Phosphoniumjodid, PH_4J, mit Wasser oder einer verdünnten Lösung von Kaliumhydroxyd behandelt:

$$PH_4J + H_2O = PH_3 + HJ + H_2O;$$
$$PH_4J + KOH = PH_3 + KJ + H_2O.$$

Wenn der Phosphorwasserstoff durch Erwärmen von Phosphor mit Kaliumhydroxydlösung dargestellt wird, so ist er immer mit einer beträchtlichen Menge Wasserstoff vermischt, weil Kaliumhypophosphit Wasserstoff abgibt, wenn es mit Kaliumhydroxyd erwärmt wird. Zur Darstellung von reinem Phosphorwasserstoff kann man die Reaktionen mit Calciumphosphid und Phosphoniumjodid benutzen.

Phosphorwasserstoff ist ein farbloses Gas von unangenehmem knoblauchartigem Geruch. Er ist giftig und in Wasser sehr wenig löslich. Er ist brennbar, aber im reinen Zustand nicht selbstentzündlich. Wenn er unter freiem Luftzutritt verbrennt, so sind die Verbrennungsprodukte Phosphorpentoxyd und Wasser:

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O.$$

Wenn er dagegen in einem Cylinder verbrennt, so dass die Luft keinen freien Zutritt hat, so entsteht Wasser und freier Phosphor, der sich als rötliche Schicht auf dem Glase niederschlägt.

Reines Phosphin entzündet sich in Berührung mit der Luft zwar nicht von selbst, aber das nach irgend einer der erwähnten Methoden dargestellte Gas enthält fast immer etwas flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4, welcher selbstentzündlich ist. Wenn man das Gas in einem Glasgefäss über Wasser auffängt und es einige Zeit dem Licht ausgesetzt stehen lässt, so zerfällt die flüssige Verbindung in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff und das übrigbleibende Gas besitzt dann nicht mehr die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit. Phosphin ist viel weniger beständig als Ammoniak. Durch Hitze oder die Wirkung elektrischer Funken wird er in Wasserstoff und Phosphor zerlegt. Während sich Ammoniak in grosser Menge in Wasser löst und wahrscheinlich die Verbindung $NH_4(OH)$ bildet, löst sich Phosphin nur

in sehr geringer Menge in Wasser. Ammoniak vereinigt sich sehr energisch mit Säuren zu Ammoniumsalzen. Entsprechende Verbindungen des Phosphins gibt es nur sehr wenige und dieselben sind unbeständig. Wenn z. B. Phosphin mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zusammengebracht wird, so finden die durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Reaktionen statt:

$$PH_3 + HCl = PH_4Cl;$$
$$PH_3 + HBr = PH_4Br;$$
$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Die entstehenden Verbindungen sind das sogenannte *Phosphoniumchlorid*, *Phosphoniumbromid* und *Phosphoniumjodid*. Diese Reaktionen sind den zwischen diesen Säuren und Ammoniak stattfindenden vollkommen analog. Die Produkte sind jedoch viel weniger beständig als die Ammoniumsalze. Das Bromid zieht an der Luft Wasser an und zerfällt schnell in Bromwasserstoff und Phosphin. Phosphoniumjodid erleidet eine ähnliche Zersetzung.

Arsen, As (A.G. 74.9).

Vorkommen. — Das Arsen findet sich in der Natur sowohl gediegen, als auch in Verbindung mit Metallen. Diese Verbindungen, die sogenannten *Arsenide*, sind weit verbreitet. Sie haben Aehnlichkeit mit den Sulfiden und kommen häufig mit diesen gemeinsam vor. Die häufigste von diesen Verbindungen ist der *Arsenkies*, der die Zusammensetzung $FeAsS$ hat und daher als Eisenkies bezeichnet werden kann, in welchem ein Atom Schwefel durch Arsen ersetzt ist. Von anderen Arsenverbindungen verdienen hervorgehoben zu werden die beiden den Sulfiden FeS_2 und Fe_2S_3 entsprechenden Eisenarsenide $FeAs_2$ und Fe_2As_3, ferner die beiden Arsensulfide As_2S_3, Auripigment, und As_2S_2, Realgar. Auch das Oxyd As_2O_3 kommt in beträchtlichen Mengen vor, ebenso Salze

der Arsensäure oder Arsenate, die den Phosphaten analog zusammengesetzt sind.

Darstellung. — Das Arsen des Handels ist entweder gediegenes oder durch Erhitzen von Arsenkies gewonnenes Arsen. Derselbe zerfällt, wenn er erhitzt wird, in folgender Weise:

$$FeAsS = FeS + As.$$

Das in dieser Weise gewonnene Arsen ist nicht rein. Wenn man auf den Boden eines Porzellantiegels etwas Jod bringt, denselben dann mit Arsen füllt und erhitzt, so nimmt das Arsen einen starken metallischen Glanz an, der sich einige Zeit erhält, auch wenn das Arsen der Luft ausgesetzt ist.

Eigenschaften. — Das Arsen hat metallischen Glanz und eine stahlgraue Farbe. Wenn es erhitzt wird, so verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen. Bei Rotglut verbrennt es mit bläulicher Flamme. Der Rauch hat einen knoblauchartigen Geruch. Der unter diesen Umständen auftretende Geruch ist für das Arsen sehr bezeichnend und kann zur Entdeckung desselben dienen. Das Arsen verbindet sich mit den meisten Elementen direkt, mit Chlor unter Lichtentwickelung. Das Element ist nicht giftig, dagegen ist das Oxyd As_2O_3 äusserst giftig. Da es sich sehr leicht oxydiert, kann auch das Element als Gift wirken. Wenn Arsen mit Salpetersäure gekocht wird, so wird es in Arsensäure, H_3AsO_4, verwandelt, ebenso wie Phosphor durch Salpetersäure in Phosphorsäure, H_3PO_4, verwandelt wird.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Arsens ist die, dass es Verbindungen bildet, die den Verbindungen des Schwefels analog zusammengesetzt sind. Es gibt eine Anzahl von Verbindungen, die wie der Arsenkies, eine vollkommene Analogie mit den Schwefelverbindungen zeigen, und es scheint, dass in ihnen das Arsen dieselbe Rolle wie der Schwefel spielt. Andererseits stimmt das Arsen in fast allen seinen

Verbindungen mit dem Phosphor überein. Diese Fähigkeit, zwei verschiedene Rollen zu spielen, findet sich nicht selten bei Elementen, und wir werden noch verschiedene andere Beispiele kennen lernen. Auch das Mangan gehört zu diesen Elementen. Während es in einigen seiner Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe übereinstimmt, was auch mit seiner Stellung im periodischen System in Einklang steht, ist es andererseits vielleicht noch näher mit Eisen und Chrom verwandt, die zu anderen Gruppen gehören. Ebenso hat das Chrom in mancher Hinsicht mit Schwefel, in anderer Hinsicht dagegen mit Eisen und Aluminium Aehnlichkeit.

Arsin, Arsenwasserstoff, AsH_3. — Diese Verbindung entspricht dem Ammoniak und dem gasförmigen Phosphorwasserstoff. Sie wird dargestellt durch Reduktion von Sauerstoffverbindungen des Arsens, z. B. Arsentrioxyd oder Arsensäure, oder durch Behandlung einer Verbindung von Zink und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure. Bei der ersten Art der Darstellung finden die folgenden Reaktionen statt:

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O;$$
$$H_3AsO_4 + 4H_2 = AsH_3 + 4H_2O.$$

Die im zweiten Falle stattfindende Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$As_2Zn_3 + 3H_2SO4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4.$$

Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas von eigentümlichem unangenehmem Geruch. Es ist ausserordentlich giftig und wirkt selbst in geringer Menge eingeatmet tödlich. Wenn es entzündet wird, so verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxyd, As_2O_3, und Wasser. Bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt nur der Wasserstoff und das Arsen scheidet sich aus. Das Gas ist so unbeständig, dass es in seine beiden Bestandteile zerfällt, wenn es durch ein zur Rotglut erhitztes Glasrohr geleitet wird. Das Arsen setzt sich unmittelbar neben der erhitzten Stelle des Glasrohrs in Gestalt eines metallisch glänzenden Ringes ab.

Arsenwasserstoff wird durch die meisten wirksamen chemischen Substanzen zersetzt. Wasser und konzentrierte Säuren zersetzen ihn, ebenso Chlor, Brom und Jod, indem sich die Wasserstoffverbindungen dieser Elemente und Verbindungen derselben mit Arsen bilden.

Wenn Arsenwasserstoff in die Lösung eines Metallsalzes eingeleitet wird, so wird entweder das Metall oder ein Arsenid des Metalls ausgeschieden. Das erstere findet z. B. in der Lösung eines Silbersalzes, das letztere in der Lösung eines Kupfersalzes statt. Die letztere Wirkung ist der Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Salzlösungen analog. Bei der Unbeständigkeit des Arsenwasserstoffs ist es nicht zu verwundern, dass er reduzierend wirkt. Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff wirken, wie man sich erinnern wird, auf einige Sauerstoffverbindungen in derselben Weise ein, und diese Wirkung beruht darauf, dass diese Verbindungen leicht in Wasserstoff und das andere Element zerfallen. Wenn Jodwasserstoff reduzierend wirkt, so wird Jod frei, und wenn Schwefelwasserstoff reduzierend wirkt, so wird Schwefel frei. Wenn dagegen Arsenwasserstoff reduzierend wirkt, so verbindet sich sowohl der Wasserstoff, als auch das Arsen mit Sauerstoff. Wenn z. B. Arsenwasserstoff in eine Lösung von Silbernitrat eingeleitet wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = As(OH)_3 + 6HNO_3 + 6Ag.$$

Wenn dagegen Arsenwasserstoff in eine Lösung eines schwer reduzierbaren Metalls eingeleitet wird, so wird das Arsenid des betreffenden Metalls ausgeschieden:

$$2AsH_3 + 3CuSO_4 = As_2Cu_3 + 3H_2SO_4.$$

Arsoniumverbindungen, wie AsH_4Cl, von analoger Zusammensetzung wie die Ammoniumverbindungen und die Phosphoniumverbindungen sind nicht bekannt.

Das Arsen bildet mit Wasserstoff noch eine zweite Verbindung. Dieselbe ist eine feste Substanz, deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel As_2H_2 entspricht.

Antimon, Sb (A.G. 119.6.)

Vorkommen. — Das Antimon kommt in der Natur hauptsächlich als Bestandteil des Antimonglanzes vor. Derselbe ist Antimontrisulfid, Sb_2S_3. Es kommt auch zugleich mit Schwefel in Verbindung mit verschiedenen Metallen, z. B. Kupfer, Blei und Silber vor. Das Element wird aus dem Sulfid dargestellt, indem man dieses mit Eisen zusammenschmilzt. Der Schwefel verbindet sich mit dem Eisen und das Antimon wird frei. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man das Sulfid röstet, d. h. unter Luftzutritt erhitzt. Das Antimon verwandelt sich hierbei in das Tetroxyd, Sb_2O_4, und der Schwefel in Schwefeldioxyd SO_2. Das so gewonnene Antimonoxyd wird dann mit einem Reduktionsmittel, z. B. Kohle, behandelt:

$$Sb_2O_4 + 4C = 2Sb + 4CO.$$

Eigenschaften. — Das Antimon ist hart und spröde, hat eine silberweise Farbe und starken metallischen Glanz. Es kann bei Weissglut destilliert werden. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich in Berührung mit der Luft nicht. Wenn es auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so verbrennt es zu weissem Oxyd, Sb_2O_3. Mit Chlor vereinigt es sich direkt zu Antimonpentachlorid, $SbCl_5$. Salpetersäure oxydiert es entweder zu Antimonoxyd, Sb_2O_3, oder zu Antimonsäure, H_3SbO_4. In Königswasser löst es sich, ebenso in heisser konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Antimonsulfat und Entweichen von Schwefeldioxyd. Es findet also derselbe Vorgang statt wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer. Die Bildung des Schwefeldioxyds wird wahrscheinlich durch den Wasserstoff bewirkt, der durch das Antimon aus der Schwefelsäure ausgetrieben wird:

$$2Sb + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_2 + 3H_2;$$

$$3H_2SO_4 + 3H_2 = 3SO_2 + 6H_2O.$$

Diese Fähigkeit, den Wasserstoff mancher Säuren ersetzen

zu können, unterscheidet das Antimon vom Arsen und Phosphor, während andererseits die Analogie mit diesen Elementen darin hervortritt, dass es ähnliche Säuren bildet wie diese.

Anwendung des Antimons. — Antimon bildet einen Bestandteil mancher Legierungen, etwas unbestimmter Verbindungen, die die metallischen Elemente unter einander bilden. Zu diesen Legierungen gehören das Letternmetall, aus welchem die Buchdruckerlettern gegossen werden, und das Britanniametall. Das erstere besteht aus Blei und Antimon, das letztere aus Zinn und Antimon. Zahlreiche andere Legierungen, welche Antimon enthalten, werden bei den anderen Bestandteilen erwähnt werden.

Stibin, Antimonwasserstoff, SbH_3. — Diese dem Ammoniak, Phosphin und Arsin analog zusammengesetzte Verbindung des Antimons hat mit dem Arsin mehr Aehnlichkeit als mit den beiden anderen. Sie wird auch in derselben Weise dargestellt wie diese, d. h. durch Behandlung einer Legierung von Zink und Antimon mit Schwefelsäure oder durch Reduktion von Sauerstoffverbindungen des Antimons durch nascierenden Wasserstoff. Nach dem letzteren Verfahren erhält man den Antimonwasserstoff mit viel Wasserstoff vermischt. Wenn man in eine Flasche, die Zink und verdünnte Schwefelsäure enthält, etwas von einer Lösung irgend einer Sauerstoffverbindung des Antimons giesst, so wird dieselbe sofort reduziert und der entweichende Wasserstoff enthält Antimonwasserstoff.

Antimonwasserstoff ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches mit grünlichweiser Flamme brennt. Er zeigt im allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie Arsenwasserstoff. Er ist unbeständig und zerfällt, wenn man ihn durch ein zur Rotglut erhitztes Glasrohr strömen lässt. An der Glaswand setzt sich ein metallischer Ring ab, der Aehnlichkeit mit dem durch Arsen erzeugten Ring hat. Hält man

einen kalten Gegenstand, z. B. eine Porzellanschale in eine Wasserstoffflamme, in welcher Antimonwasserstoff verbrennt, so entsteht auf demselben ein dunkler Fleck. Einen ähnlichen Fleck erhält man in einer Wasserstoffflamme, in welcher Arsenwasserstoff verbrennt.

Unterscheidung von Arsen und Antimon. — Da nicht selten in Vergiftungsfällen die Anwesenheit oder Abwesenheit von Arsen festgestellt werden muss, so ist es von der grössten Wichtigkeit, die beiden sehr ähnlichen Elemente Arsen und Antimon mit Sicherheit unterscheiden zu können. Die Prüfung einer Substanz auf Arsen wird gewöhnlich vermittelst der sogenannten *Marsh'schen Arsenprobe* ausgeführt. Die zu untersuchende Substanz wird gelöst und in eine Flasche gebracht, in welcher reine verdünnte Schwefelsäure auf reines Zink einwirkt. Wenn die Substanz Arsen enthält, so wird dasselbe in Arsenwasserstoff verwandelt, dessen Anwesenheit sich leicht erkennen lässt, indem man das Rohr, durch welches das Gas entweicht, erhitzt und indem man das Gas entzündet und eine Porzellanschale in die Flamme hält. Wenn in dem Rohr und auf der Porzellanschale kein Niederschlag entsteht, so ist kein Arsen gegenwärtig. Wenn dagegen ein Fleck entsteht, so ist entweder Arsen oder Antimon gegenwärtig. Natürlich kann der Fleck auch durch beide Elemente zugleich erzeugt sein. Zur Unterscheidung der beiden Elemente dienen die folgenden Merkmale. Die Antimonflecken sind dunkler als die Arsenflecken und sie haben ein russartiges Ansehen, was die Arsenflecken nicht haben. Die Arsenflecken sind flüchtig und können in dem Rohr oder auf dem Porzellan mit der Flamme weitergetrieben werden, die Antimonflecken dagegen sind nicht flüchtig. Ferner sind die Arsenflecken leicht löslich in einer Lösung von Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit, die Antimonflecken dagegen nicht. Es gibt noch andere Unterschiede, allein die

angeführten genügen für einen sorgfältigen Beobachter, mit Sicherheit zu entscheiden, ob Arsen gegenwärtig ist oder nicht. Eine andere Schwierigkeit bei einer Prüfung auf Arsen bildet der Umstand, dass die Schwefelsäure, das Zink und das Glas der Gefässe, die man bei der Untersuchung braucht, arsenhaltig sein können. Diese Schwierigkeit ist jedoch zu überwinden. Wenn man sich überzeugt hat, dass in dem Rohr, durch welches der Wasserstoff strömt kein Fleck entsteht, auch wenn man eine Stelle des Rohrs längere Zeit erhitzt, dass auch auf einer Porzellanschale, die man in die Wasserstoffflamme hält, kein Fleck entsteht, kann man zur Untersuchung der verdächtigen Substanz übergehen. Wenn die zu untersuchende Substanz mit chemischen Verbindungen behandelt werden muss, um sie für die Untersuchung vorzubereiten, so muss jede dieser chemischen Verbindungen einzeln auf Arsen geprüft werden.

Wismut, Bi (A.G. 207.3).

Vorkommen u. s. w. — Das Wismut kommt weder häufig, noch weit verbreitet in der Natur vor. Es findet sich hauptsächlich auf Erzgängen in Granit und Thonschiefer. Von Verbindungen des Wismuts kommen das Oxyd Bi_2O_3 und das entsprechende Sulfid, Bi_2S_3, vor.

Die Erze werden geröstet und dann mit geeigneten Reduktionsmitteln behandelt. An verschiedenen Orten werden die Erze in verschiedener Weise behandelt. Da das Wismut hauptsächlich zur Darstellung pharmazeutischer Präparate dient, so muss das Element möglichst rein, namentlich vollkommen arsenfrei sein. Um die letzten Spuren dieses Elementes auszutreiben, wird gewöhnlich das pulverisierte Wismut mit Salpeter zusammengeschmolzen.

Wismut ist eine harte, spröde, rötlichweisse Substanz mit metallischem Glanz. Es hat grosse Aehnlichkeit mit Antimon, unterscheidet sich von diesem jedoch leicht durch die rötliche

Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich an der Luft nicht. Wenn es zur Rotglut erhitzt wird, so verbrennt es mit bläulicher Flamme zu gelbem Oxyd, Bi_2O_3.

Salzsäure wirkt kaum auf das Wismut ein. Konzentrierte Schwefelsäure bildet *Wismutsulfat*, $Bi_2(SO_4)_3$, in welchem das Wismut offenbar die Rolle eines basenbildenden Elementes spielt, und Salpetersäure bildet *Wismutnitrat* $Bi(NO_3)_2$, welches durch Wasser teilweise unter Bildung schwer löslicher basischer Nitrate zersetzt wird. Wir werden auf diese Verbindungen im nächsten Kapitel zurückkommen.

Wismut findet Anwendung zur Darstellung leichtflüssiger Legierungen. Beispiele solcher Legierungen sind Newtons Metall, welches Wismut, Blei, und Zinn enthält, Roses Metall, welches dieselben Bestandteile in anderem Verhältnis enthält, und Woods Metall, welches aus Wismut, Blei, Zinn und Kadmium besteht.

Wismut bildet keine Verbindung mit Wasserstoff.

Verbindungen der Glieder der Phosphorgruppe mit Gliedern der Chlorgruppe. — Die Elemente der Phosphorgruppe verbinden sich, wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel bemerkt wurde, mit Chlor in zwei verschiedenen Verhältnissen. Die allgemeinen Formeln für diese Verbindungen sind MCl_3 und MCl_5. Arsen bildet mit Chlor nur eine Verbindung, $AsCl_3$, und Wismut bildet ausser der Verbindung $BiCl_3$ die Verbindung $BiCl_2$. Am besten bekannt sind die Verbindungen des Phosphors mit dem Chlor. Ein kurzes Studium dieser Verbindungen wird eine Vorstellung von der Darstellung und dem chemischen Verhalten der analogen Verbindungen der anderen Gliedern der Gruppe geben.

Phosphortrichlorid, PCl_3, wird dargestellt, indem man trockenes Chlor über Phosphor leitet, der in einer mit einer Vorlage verbundenen Retorte enthalten ist. Das Chlor wirkt unter Wärmeentwickelung auf den Phosphor ein und das ent-

stehende Trichlorid destilliert über und verdichtet sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit. Es wird durch Destillation aus dem Wasserbad gereinigt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 74° siedet. In Berührung mit der Luft raucht die Flüssigkeit infolge der Einwirkung des Wasserdampfes, der das Trichlorid zersetzt. Es hat einen unangenehmen eigenen Geruch, dem sich der Geruch des Chlorwasserstoffs beigesellt. Es erleidet nämlich in Berührung mit Wasser dieselbe Zersetzung, welche die Chloride des Schwefels, des Selens und des Tellurs erleiden. Die Chloride der säurebildenden Elemente werden im allgemeinen durch Wasser in der Weise zersetzt, dass die entsprechenden Hydroxylverbindungen und Wasser entstehen. Tellurtetrachlorid z. B. bildet in Berührung mit Wasser normale tellurige Säure, $Te(OH)_4$, und Chlorwasserstoff:

$$TeCl_4 + \begin{matrix} HOH \\ HOH \\ HOH \\ HOH \end{matrix} = Te\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 4HCl.$$

Bei Schwefeltetrachlorid zerfällt das Hydroxylderivat in Wasser und Schwefeldioxyd. Wenn Phosphortrichlorid mit Wasser behandelt wird, so findet eine Zersetzung statt, die wahrscheinlich durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$PCl_3 + \begin{matrix} HOH \\ HOH \\ HOH \end{matrix} = P\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 3HCl.$$

Es ist möglich, dass diese Verbindung unbeständig ist, und dass sich infolge des Bestrebens des Phosphors, die Rolle eines fünfwertigen Elements zu spielen, die Bestandteile anders anordnen, so dass eine Verbindung entsteht, deren Konstitution der Formel $O = P\begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases}$ entspricht. Bei der phosphorigen Säure werden wir auf diesen Punkt zurückkommen.

Das Trichlorid geht leicht durch Aufnahme von Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff und Schwefel in gesättigte Verbindungen über, in denen der Phosphor fünfwertig ist. Mit Chlor bildet es das Pentachlorid PCl_5, mit Sauerstoff das Oxychlorid $POCl_3$ und mit Schwefel das Sulfochlorid $PSCl_3$. Es nimmt jedoch nicht leicht freien Sauerstoff und freien Schwefel direkt auf, sondern es nimmt diese Elemente aus Verbindungen auf, in denen sie nicht sehr fest gebunden sind. Wenn z. B. das Trichlorid mit Schwefeltrioxyd zusammengebracht wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$SO_3 + PCl_3 = POCl_3 + SO_2.$$

Wenn es mit einem Polysulfid, z. B. Na_2S_5, zusammengebracht wird, so nimmt es einen Teil des Schwefels auf und bildet das Sulfochlorid $PSCl_3$. Wenn es mit Ozon behandelt wird, so geht es in das Oxychlorid über. Man erkennt aus diesen Reaktionen das Bestreben des Trichlorids, Verbindungen zu bilden, in denen der Phosphor fünfwertig ist. Dieses Bestreben bildet eine Eigentümlichkeit der Phosphorverbindungen im allgemeinen.

Phosphorpentachlorid, PCl_5, erhält man durch Behandlung von Phosphor oder Phosphortrichlorid mit trockenem Chlor. Man stellt es am besten dar, indem man Chlor durch ein weites Rohr auf die Oberfläche von Phosphortrichlorid leitet, welches in einer kalt gehaltenen Flasche enthalten ist. Die Flüssigkeit wird nach und nach dicker und erstarrt schliesslich, wenn sie gut umgerührt wird, zu einer festen Masse. Das Pentachlorid ist eine feste Substanz von weisser Farbe. Infolge der Zersetzung einer geringen Menge des Pentachlorids in Trichlorid und freies Chlor ist die Farbe gewöhnlich schwach gelblich oder grünlich. Es sublimiert unter 100°, ohne zu schmelzen. Wenn es zum Sieden erhitzt wird, so zerfällt es zum Teil in Chlor und Trichlorid. Bei ungefähr 300° ist es vollständig in diese beiden Bestandteile zerfallen. Wenn die Temperatur vom scheinbaren Siede-

punkt bis zu der Temperatur, bei welcher die Verbindung vollständig in der angegebenen Weise zerfallen ist, gesteigert wird, so wird die Farbe des Dampfes infolge der erhöhten Menge des freien Chlors dunkler. Die Zersetzung findet nicht auf einmal, sondern nach und nach statt, und für eine bestimmte Temperatur ist der Betrag der Zersetzung stets derselbe. Diese Art der Zersetzung, die man als *Dissociation* bezeichnet, ist sehr sorgfältig untersucht worden, und es ist gelungen, dieselbe mit Hilfe der kinetischen Gastheorie zu erklären. In einem späteren Kapitel werden wir auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen und weitere Beispiele dieses Vorgangs kennen lernen. Infolge der Zersetzung, den das Phosphorpentachlorid durch die Wärme erleidet, hat das spezifische Gewicht des Dampfes nicht den der Formel PCl_5 entsprechenden Wert. Andererseits führt das spezifische Gewicht des dampfförmigen Trichlorids auf die Formel PCl_3 und das spezifische Gewicht des dampfförmigen Oxychlorids auf die Formel $POCl_3$. Das abweichende Verhalten des Pentachlorids ist leicht zu verstehen. Wenn ein Molekül der Verbindung in Dampf verwandelt oder auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so zerfällt es in Trichlorid und freies Chlor:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2.$$

Aus dem einen Molekül entstehen also zwei Gasmoleküle. Folglich nimmt der Dampf das doppelte desjenigen Raumes ein, den er einnehmen würde, wenn keine Zersetzung stattfände. Das spezifische Gewicht des Dampfes muss daher nur halb so gross sein als es ohne Zersetzung sein würde. Wenn die Verbindung in einer Atmosphäre von Phosphortrichlorid in Dampf verwandelt wird, so findet die erwähnte Zersetzung nicht statt und in diesem Falle steht das spezifische Gewicht mit dem Avogadro'schen Gesetz und mit der Formel PCl_5 in Einklang. Dieser Fall ist deshalb von besonderem Interesse, weil er in den Diskussionen über die Gültigkeit des

Avogadro'schen Gesetzes eine wichtige Rolle gespielt hat.

Das Verhalten des Phosphorpentachlorids zu Wasser stimmt im allgemeinen mit dem Verhalten der übrigen Chloride säurebildender Elemente überein. Das Produkt ist jedoch, wahrscheinlich infolge einer sekundären Wirkung, nicht die entsprechende Hydroxylverbindung. Wahrscheinlich findet zunächst die folgende Reaktion statt:

$$PCl_5 + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = P\begin{cases} OH \\ OH \\ Cl_3 \end{cases} + 2HCl.$$

Das Produkt, wenn es überhaupt entsteht, zerfällt aber sofort in Phosphoroxychlorid und Wasser, und dieses Wasser wirkt auf eine weitere Menge des Pentachlorids ein:

$$P\begin{cases} OH \\ OH \\ Cl_3 \end{cases} = P\begin{cases} O \\ Cl_3 \end{cases} + H_2O.$$

Die Bildung des Oxychlorids aus dem Pentachlorid durch Einwirkung von Wasser findet sehr leicht statt. Bei weiterer Einwirkung des Wassers auf das Oxychlorid werden die drei Chloratome durch Hydroxyle ersetzt:

$$OPCl_3 + \begin{matrix} HOH \\ HOH \\ HOH \end{matrix} = OP\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 3HCl.$$

Das Endprodukt der Reaktion ist Phosphorsäure, H_3PO_4.

Die Wirkung des Phosphorpentachlorids auf Wasser besteht, wie man sieht, darin, dass das Hydroxyl des Wassers durch Chlor ersetzt wird. Aus einem Molekül Pentachlorid und fünf Molekülen Wasser entstehen ein Molekül Phosphorsäure und fünf Moleküle Chlorwasserstoff:

$$PCl_5 + \begin{matrix} HOH \\ HOH \\ HOH \\ HOH \\ HOH \end{matrix} = OP(OH)_3 + \begin{matrix} HCl \\ HCl \\ HCl \\ HCl \\ HCl \end{matrix} + H_2O.$$

Das Hydroxyl des Wassers und das Chlor des Pentachlorids vertauschen bei dieser Reaktion ihre Plätze. Dieselbe Reaktion, d. h. Ersetzung von Hydroxyl durch Chlor, findet statt, wenn irgend eine Verbindung, die Hydroxyl enthält, mit Phosphorpentachlorid behandelt wird. Das Phosphorpentachlorid kann daher benutzt werden, um zu entscheiden, ob eine Verbindung Hydroxyl enthält. Wenn eine Verbindung, die Wasserstoff und Sauerstoff enthält, in Berührung mit Phosphorpentachlorid ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff abgibt und dafür ein Atom Chlor aufnimmt, so zieht man aus diesem Verhalten den Schluss, dass die betreffende Verbindung Hydroxyl enthält. Hiermit ist weiter nichts gesagt, als dass die Verbindung in ihrem Verhalten zu Phosphorpentachlorid mit dem Wasser übereinstimmt, und diese Uebereinstimmung erklärt man am einfachsten durch die Annahme, dass in beiden Verbindungen derselbe Zustand existiert. Man könnte natürlich zu demselben Zweck jede andere Verbindung des Chlors mit einem säurebildenden Element benutzen, welche durch Wasser zersetzt wird. Auch bei der Einwirkung des Pentachlorids auf Schwefelsäure findet ein Austausch von Chlor gegen Hydroxyl statt:

$$SO_2\langle{}^{OH}_{OH} + PCl_5 = POCl_3 + SO_2\langle{}^{Cl}_{OH} + HCl.$$

Das Oxychlorid würde in folgender Weise auf die Schwefelsäure einwirken:

$$3SO_2\langle{}^{OH}_{OH} + POCl_3 = PO(OH)_3 + 3SO_2\langle{}^{Cl}_{OH} + 3HCl.$$

Mit Brom bildet der Phosphor ein Tribromid und ein Pentabromid, die in ihrem Verhalten vollkommen mit den Chloriden übereinstimmen. Mit Jod bildet der Phosphor die Verbindungen P_2J_4 und PJ_3, mit Fluor das Pentafluorid PF_5.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$, ist die einzige Verbindung, welche das Arsen mit dem Chlor bildet. Man erhält es leicht durch Einleiten von Chlor in eine Retorte, die gepulvertes

Arsen enthält. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Arsentrioxyd. In diesem Falle wird das Chlor des Trioxyds einfach durch Chlor ersetzt:

$$As_2O_3 + 3PCl_5 = 3POCl_3 + 2AsCl_3.$$

Man erhält es ferner, wenn man trockenen Chlorwasserstoff über Arsentrioxyd leitet, und in Lösung, wenn man das Trioxyd in starker Salzsäure löst.

Arsentrichlorid ist eine Flüssigkeit, die bei ungefähr 134° siedet. Es ist ausserordentlich giftig. Wenn eine Lösung des Trichlorids in Salzsäure gekocht wird, so geht es über, wenn die Temperatur 100° übersteigt. Wenn arsenhaltige Substanzen in einer Retorte mit Schwefelsäure und Natriumchlorid erhitzt werden, so entsteht Arsenchlorid und destilliert in die Vorlage über.

Wenn Arsentrichlorid mit wenig Wasser behandelt wird, so werden zwei von den Chloratomen durch Hydroxyl ersetzt.

$$As\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = As\begin{cases}OH\\OH\\Cl\end{cases} + 2HCl.$$

Mit mehr Wasser behandelt geht es in arsenige Säure über:

$$AsCl_3 + 3H_2O = As(OH)_3 + 3HCl.$$

Wir haben hier ein eigentümliches Beispiel von dem Einfluss der Massen der an einer Reaktion teilnehmenden Substanzen auf die Natur der Reaktion. Wenn Arsentrioxyd mit einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, so wird es in das Chlorid verwandelt:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O.$$

Wird dagegen das Chlorid mit einem grossen Ueberschuss von Wasser behandelt, so wird es vollständig in das Trihydroxylderivat oder die arsenige Säure verwandelt. Man kennt verschiedene andere Beispiele dieser sogenannten Massenwirkung, und der Einfluss der Masse auf den Charakter der Reaktion ist sehr eingehend studiert worden. Wir werden in einem späteren Kapitel auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Verbindungen des Antimons mit Chlor. — Das Antimon bildet mit Chlor zwei Verbindungen, die den beiden Verbindungen des Phosphors mit Chlor analog zusammengesetzt sind, *Antimontrichlorid*, $SbCl_3$, und Antimonpentachlorid, $SbCl_5$. Das Trichlorid erhält man durch direkte Behandlung des Elements mit Chlor. Es entsteht auch, wenn man Antimon in einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure löst. Wenn man diese Lösung destilliert, so geht das Antimonchlorid über. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, farblose, krystallinische, weiche Substanz. Diesem Umstand verdankt sie den Namen Antimonbutter *(butyrum antimonii)*. Mit Wasser behandelt bildet es ein Oxychlorid, dessen Zusammensetzung je nach Umständen eine verschiedene ist. In den meisten Fällen entspricht sie annähernd der Formel $Sb_4O_5Cl_2$. Wenn es mit kaltem Wasser behandelt wird, so entsteht das Oxychlorid SbOCl:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Die durch Behandlung des Antimontrichlorids mit heissem Wasser entstehenden Oxychloride, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $Sb_4O_5Cl_2$ entspricht, bilden das sogenannte *Algarotpulver*. Die Beziehung dieser Verbindung zu dem einfachen Oxychlorid SbOCl wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$5SbOCl = Sb_4O_5Cl_2 + SbCl_3.$$

Der sogenannte *liquor stibii muriatici* ist eine Lösung von Antimontrichlorid, die man durch Lösen von Antimonsulfid in konzentrierter Salzsäure erhält:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Antimonchlorid wirkt ätzend und wird in der Medizin gebraucht. Auch dient es zum Bräunen von Eisenwaren, z. B. Flintenläufen. Dieselben nehmen mit Antimonchlorid behandelt eine braune bronzeartige Farbe an.

Antimonpentachlorid hat im allgemeinen Aehnlichkeit mit dem Phosphorpentachlorid. Es gibt jedoch sein Chlor

etwas leichter ab. Wenn es mit Wasser behandelt wird, so entsteht zuerst ein Oxychlorid, SbO_2Cl, und dieses wird durch weitere Einwirkung des Wassers in Antimonsäure, H_3SbO_4, verwandelt.

Wismut und Chlor. — Wismut unterscheidet sich von den anderen Gliedern der Gruppe durch sein Verhalten zu Chlor. Es bildet nämlich ein Chlorid von der Formel Bi_2Cl_4, während die anderen Glieder der Gruppe keine entsprechende Verbindung mit dem Chlor bilden. Dagegen bilden diese die analog zusammengesetzten Wasserstoffverbindungen N_2H_4, Hydrazin, und P_2H_4, flüssiger Phosphorwasserstoff. *Wismutdichlorid*, Bi_2Cl_4, entsteht durch Reduktion des Trichlorids, $BiCl_3$, wenn dieses bei einer Temperatur von ungefähr 300° mit Wasserstoff behandelt wird. *Wismuttrichlorid*, $BiCl_3$, erhält man durch Behandlung von Wismut mit Chlor und durch Lösen von Wismutoxyd, Bi_2O_3, in Salzsäure. Aus dieser Lösung scheidet sich eine krystallisierte Verbindung von der Formel $BiCl_3 + H_2O$ aus, und es ist unmöglich, sämtliches Wasser aus dieser Verbindung auszutreiben, ohne dass das Chlorid eine Zersetzung erleidet. Durch Einwirkung von Wasser wird das Chlorid in das Oxychlorid $BiOCl$ verwandelt:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl.$$

Doppelsalze. — Wenn die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Glieder der Phosphorgruppe mit den entsprechenden Salzen von Kalium, Natrium und einigen anderen stark basenbildenden Elementen behandelt werden, so entstehen sogenannte Doppelsalze. Wenn z. B. Antimontrichlorid mit einer starken wässerigen Lösung von Kaliumchlorid behandelt wird, so entsteht ein Salz von der Zusammensetzung $SbCl_3 . 3KCl$. Diese Verbindung entspricht, wie es scheint, in ihrer Zusammensetzung der Sauerstoffverbindung K_3SbO_3, Kaliumantimonit, von der sie sich da-

durch unterscheidet, dass sie statt Sauerstoff Chlor enthält. Während sich die erstere von der Säure H_3SbO_3 ableitet, leitet sich die letztere, wie es scheint, von der entsprechenden Chlorsäure H_3SbCl_6 ab. Auch vom Schwefel und vom Tellur sind ähnliche Verbindungen bekannt, und eine derselben wurde auf S. 244 erwähnt. Es ist dies die Verbindung K_2TeBr_6 oder $TeBr_4 . 2KBr$, die, wie a. a. O. erklärt worden ist, dem Kaliumtellurit, K_2TeO_3 analog zusammengesetzt ist.

ACHTZEHNTES KAPITEL.

Verbindungen der Glieder der Phosphorgruppe mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Einleitung. — Das Produkt der direkten Einwirkung des Sauerstoffs auf Phosphor ist das Pentoxyd, P_2O_5. Antimon, Arsen und Wismut dagegen bilden die Trioxyde As_2O_3, Sb_2O_3 und Bi_2O_3. Ausserdem lassen sich ein Oxyd des Arsens von der Formel As_2O_5, zwei Oxyde des Antimons, Sb_2O_4 und Sb_2O_5, und zwei Oxyde des Wismuts, Bi_2O_2 und Bi_2O_5, darstellen. Phosphor bildet ferner das Oxyd P_2O_3. In der folgenden Tabelle sind die Formeln der erwähnten Verbindungen systematisch zusammengesellt:

—	—	—	Bi_2O_2
P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
—	—	Sb_2O_4	—
P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5.

Die Endprodukte der Oxydation der Elemente dieser Gruppe in Gegenwart von Wasser sind Phosphorsäure, Arsensäure, Antimonsäure und Wismutsäure. Alle mit Ausnahme der letzten sind wohl charakterisierte Säuren. Sie können sämtlich als Derivate der normalen Säuren von der allgemeinen Formel $M(OH)_5$ angesehen werden, aus denen sie durch Austritt von ein oder zwei Molekülen Wasser entstehen. Die gewöhnlichen Formen der Phosphorsäure, Arsensäure und Antimonsäure sind diejenigen, welche aus den normalen Säuren durch Austritt von einem Molekül Wasser entstehen:

$$P(OH)_5 = P\begin{cases}O\\(OH)_3\end{cases} + H_2O;$$

Normale Phosphorsäure — Orthophosphorsäure

$$As(OH)_5 = As\begin{cases}O\\(OH)_3\end{cases} + H_2O;$$

Normale Arsensäure — Orthoarsensäure

$$Sb(OH)_5 = Sb\begin{cases}O\\(OH)_3\end{cases} + H_2O.$$

Normale Antimonsäure — Orthoantimonsäure

Die Wismutsäure dagegen geht, wie es scheint, ebenso wie die sogenannte *Metaphosphorsäure*, *Metarsensäure* und *Metantimonsäure* aus der normalen Säure durch Austritt von zwei Molekülen Wasser hervor.

$$Bi(OH)_5 = Bi\begin{cases}O_2\\OH\end{cases} + 2H_2O$$

Normale Wismutsäure — Wismutsäure

$$P(OH)_5 = P\begin{cases}O_2\\OH\end{cases} + 2H_2O;$$

Metaphosphorsäure

$$As(OH)_5 = As\begin{cases}O_2\\OH\end{cases} + 2H_2O;$$

Metarsensäure

$$Sb(OH)_5 = Sb\begin{cases}O_2\\OH\end{cases} + 2H_2O.$$

Metantimonsäure.

Aus den gewöhnlichen oder *Orthosäuren* sowie aus den Metasäuren können durch Austritt verschiedener Mengen Wasser noch komplexere Säuren entstehen. Die gewöhnlichste Form derselben sind die sogenannten *Pyrosäuren*, von denen die Pyrophosphorsäure das bekannteste Beispiel ist. Sie entsteht aus der Orthosäure durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Säure, ebenso wie die Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht. Die

Entstehung der Pyrophosphorsäure aus Orthophosphorsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} P\left\{\begin{array}{l}O\\OH\\OH\\OH\end{array}\right. \\ P\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\\O\end{array}\right. \end{array} = \begin{array}{l} P\left\{\begin{array}{l}O\\OH\\OH\end{array}\right. \\ \quad O \\ P\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O\end{array}\right. \end{array} + H_2O, \text{ oder}$$

$$\underset{\text{Orthophosphorsäure}}{2H_3PO_4} = \underset{\text{Pyrophosphorsäure.}}{H_4P_2O_7} + H_2O$$

Pyoarsensäure und Pyroantimonsäure stehen zu den Orthosäuren in derselben Beziehung wie die Pyrophosphorsäure zur Orthophosphorsäure.

Durch unvollständige Oxydation des Phosphors in Gegenwart von Wasser entsteht phosphorige Säure, H_3PO_3. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrichlorid. Nach dieser letzteren Bildungsweise sollte man denken, dass diese Säure die normale phosphorige Säure, $P(OH)_3$, ist. Es ist jedoch, wie bereits erwähnt wurde, wahrscheinlich, dass die Konstitution der Säure der Formel

$$O = P\begin{array}{l}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown OH\end{array}$$

entspricht. Die Säuren des Arsens und des Antimons von derselben Zusammensetzung sind, wie es scheint, die normalen Säuren $As(OH)_3$ und $Sb(OH)_3$. Das entsprechende Hydroxylderivat des Wismuts hat keine sauren, sondern basische Eigenschaften. Unterphosphorige Säure hat die Zusammensetzung H_3PO_2. Sie ist einbasisch und enthält daher wahrscheinlich nur ein Hydroxyl, wie es die Formel $H_2OP(OH)$ ausdrückt. Möglicherweise werden die Beziehungen zwischen Phosphorsäure, phosphoriger Säure und unterphosphoriger Säure durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

$$OP\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right., \qquad OP\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}\right., \qquad OP\left\{\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix}\right. .$$

Phosphorsäure Phosphorige Säure Unterphosphorige Säure.

Man kann diese drei Säuren als Derivate eines unbekannten Oxyphosphins OPH_3 betrachten. Durch stufenweise Oxydation müssten aus dieser Verbindung die drei genannten Produkte entstehen:

$$P\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right., \qquad OP\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right., \qquad OP\left\{\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix}\right., \qquad OP\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}\right., \qquad OP\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. .$$

unbekannt Unterphosphorige Säure Phosphorige Säure Phosphorsäure.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs findet, wie gezeigt wurde, in ähnlicher Weise statt:

$$S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right., \qquad O_2S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right., \qquad O_2S\left\{\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right., \qquad O_2S\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. .$$

unbekannt Schweflige Säure Schwefelsäure.

Mit Sauerstoff und Chlor bilden die Glieder der Phosphorgruppe eine Anzahl von sogenannten Oxychloriden. Gegen Chlor und gegen Sauerstoff sind diese Elemente sämtlich mit Ausnahme des Wismuts fünfwertig. Der Sauerstoff der Sauerstoffverbindungen kann ganz oder teilweise durch Chlor ersetzt werden. Die Chlorverbindung lässt sich durch Einführung von Sauerstoff zunächst in ein Oxychlorid und dieses durch weiteren Austausch von Chlor gegen Sauerstoff in das Oxyd verwandeln. Das Chlor kann auch durch Hydroxyl ersetzt werden, wodurch die Chloride in die Säuren verwandelt werden.

(1) PCl_5 gibt $POCl_3$ und als Endprodukt P_2O_5;

(2) PCl_5 gibt $POCl_3$ und mit Wasser $PO(OH)_3$;

(3) PCl_3 gibt als Endprodukt P_2O_3;

(4) PCl_3 gibt mit Wasser $P(OH)_3$.

Zwischenprodukte zwischen dem Chlorid und der Hydroxylverbindung, wie

$$P\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}\quad P\begin{cases}Cl\\Cl\\OH\end{cases}\quad P\begin{cases}Cl\\OH\\OH\end{cases}\quad P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases},$$

sind vom Phosphor nicht bekannt, dagegen kennt man vom Arsen die Verbindung $As\begin{cases}Cl\\(OH)_2\end{cases}$, welche einem dieser Zwischenprodukte entspricht.

Mit Schwefel bildet der Phosphor eine grosse Anzahl von Verbindungen. Zwei derselben haben die Formeln P_2S_3 und P_2S_5 und entsprechen demnach den beiden Oxyden P_2O_3 und P_2O_5. Wenn diese Schwefelverbindungen mit Wasser behandelt werden, so gehen sie wie die entsprechenden Chlorverbindungen in die Sauerstoffsäuren über. Das Trisulfid z. B. erleidet in Berührung mit Wasser die folgende Zersetzung:

$$P_2S_3 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 3H_2S.$$

Das Pentasulfid wird durch Wasser in Phosphorsäure verwandelt:

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S.$$

Arsen bildet mit Schwefel verschiedene Verbindungen, von denen die wichtigsten das *Disulfid*, As_2S_2, das Trisulfid, As_2S_3, und das Pentasulfid, As_2S_5, sind. Die wichtigsten Sulfide des Antimons und Wismuts sind Sb_2S_3 und Sb_2S_5, beziehungsweise Bi_2S_2 und Bi_2S_3. Die Schwefelverbindungen dieser Elemente entsprechen demnach in ihrer Zusammensetzung im allgemeinen den Sauerstoffverbindungen, nur ist die Anzahl der Schwefelverbindungen grösser als die der Sauerstoffverbindungen. Die Formeln der wichtigsten Schwefelverbindungen der Elemente dieser Gruppe ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

—	As_2S_2	—	Bi_2S_2
P_2S_3	As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3
P_2S_5	As_2S_5	Sb_2S_5	—

Ferner bilden diese Elemente Schwefelverbindungen, die den

Sauerstoffsäuren analog zusammengesetzt sind, aber statt Sauerstoff Schwefel enthalten. Denkbar ist die Existenz folgender der arsenigen Säure entsprechender Verbindungen:

$$\mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\right., \quad \mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right., \quad \mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{SH}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right., \quad \mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{SH}\\\mathrm{SH}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right..$$

Ebenso ist die Existenz von Schwefelverbindungen denkbar, die der Arsensäure analog zusammengesetzt sind:

$$\mathrm{OAs}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\right., \quad \mathrm{SAs}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\right., \quad \mathrm{SAs}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right., \quad \mathrm{SAs}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{SH}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right., \quad \mathrm{SAs}\left\{\begin{matrix}\mathrm{SH}\\\mathrm{SH}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right..$$

Von diesen Verbindungen selbst ist allerdings keine bekannt, dagegen kennt man Verbindungen, die als Salze der einen oder anderen dieser Säuren betrachtet werden müssen. So kennt man z. B. Salze von der allgemeinen Formel M_3AsS_3 und M_3AsS_4, ebenso Salze von der Formel $MAsS_2$, die sich von der Säure $\mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{S}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right.$ ableiten, die der Sauerstoffverbindung $\mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\right.$ entspricht. Diese leitet sich selbst von der Arsensäure durch Austritt eines Moleküls Wasser ab:

$$\mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\right. = \mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\right. + H_2O.$$

In derselben Beziehung stehen die hypothetischen Schwefelverbindungen unter einander:

$$\mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{SH}\\\mathrm{SH}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right. = \mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{S}\\\mathrm{SH}\end{matrix}\right. + H_2S.$$

Auch von Antimon sind ähnliche Verbindungen bekannt. Möglicherweise lassen sich auch Selen- und Tellurverbindungen von analoger Zusammensetzung darstellen.

Phosphorsäure, Orthophosphorsäure, H_3PO_4. — Die

Verbindung, welche man gewöhnlich einfach Phosphorsäure nennt und von der sich die am besten bekannten Phosphate ableiten, ist diejenige, deren Zusammensetzung der Formel H_3PO_4 entspricht. Zum Unterschied von den anderen Säuren des Phosphors nennt man sie *Orthophosphorsäure*. Sie ist, wie gesagt, das Endprodukt der Oxydation des Phosphors in Gegenwart von Wasser. Wenn z. B. der Phosphor mit Salpetersäure gekocht wird, so wird er in Orthophosphorsäure verwandelt. Dieselbe Säure entsteht, wenn Phosphor verbrannt, und das Produkt in Wasser gelöst wird. Durch die Verbrennung entsteht Phosphorpentoxyd, P_2O_5, und wenn dieses mit Wasser behandelt wird, so vereinigt es sich mit demselben zu Phosphorsäure:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$$

Das Vorkommen der Phosphorsäure in der Natur wurde bereits erwähnt. Der Phosphor kommt fast ausschliesslich in Form von Phosphaten vor. Das verbreitetste ist Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, ein Bestandteil des Phosphorits, des Apatits und der Knochenasche. Phosphorsäure entsteht, wenn Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid durch Wasser zersetzt wird:

$$PCl_5 + 4H_2O = PO(OH)_3 + 5HCl;$$
$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl.$$

Auch aus den entsprechenden Jod- und Bromverbindungen entsteht sie in derselben Weise. Zur Darstellung der Phosphorsäure dient entweder Phosphor oder ein natürliches Phosphat wie Phosphorit oder Knochenasche. Durch Oxydation des Phosphors stellt man sie dar, wenn es sich darum handelt, chemisch reine Säure, wie sie z. B. für medizinische Zwecke gebraucht wird, zu gewinnen. Nach dem anderen Verfahren stellt man sie dar, wenn es auf absolute Reinheit des Produktes nicht ankommt. Auch die durch Oxydation des Phosphors dargestellte Säure ist übrigens nicht absolut rein, da der käufliche Phosphor in der Regel durch Arsen

und geringe Mengen anderer Substanzen verunreinigt ist. Das Arsen lässt sich leicht entfernen, indem man nach Verdampfung der Salpetersäure Schwefelwasserstoff in die Lösung einleitet. Wenn dann die Lösung filtriert und zur Trockene eingedampft wird, so wird die Orthophosphorsäure je nach der Temperatur in Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure verwandelt:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O;$$
$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O.$$

Die Darstellung der Phosphorsäure aus einem Phosphat ist ziemlich umständlich. Wenn die Säure flüchtig oder in Wasser unlöslich wäre, so würde die Trennung derselben keine Schwierigkeiten bieten. Im ersteren Falle würde man ebenso verfahren wie bei der Darstellung der Salpetersäure und der Salzsäure. Wenn man das Salz einer flüchtigen Säure mit einer Säure erwärmt, die nicht oder erst bei einer sehr hohen Temperatur flüchtig ist, so wird die flüchtige Säure durch die andere ersetzt. Wäre dagegen die Phosphorsäure in Wasser unlöslich, so könnte man sie aus einer Lösung eines ihrer löslichen Salze durch Zusatz einer löslichen Säure ausscheiden. Wenn z. B. eine Lösung von Kaliumtellurit, K_2TeO_3, mit Salpetersäure versetzt wir, so wird unlösliche tellurige Säure ausgeschieden.

$$K_2TeO_3 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2TeO_3.$$

Da aber die Phosphorsäure weder flüchtig, noch unlöslich ist, so ist keine von diesen Methoden anwendbar. Durch Behandlung des Calciumsalzes mit Schwefelsäure kann das Calcium vollständig in Form von Calciumsulfat abgeschieden werden, da dieses in Wasser schwer löslich und in Alkohol unlöslich ist. Die Reaktion, welche ausgeführt werden muss, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Calciumphosphat wird indessen nur ein Teil des Calciums als Sulfat ausge-

schieden. Der Rest bleibt mit dem Phosphor in Form von primärem Calciumphosphat verbunden:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Dieses Phosphat ist aber, wie bereits bei der Beschreibung der Gewinnung des Phosphors aus Knochenasche erwähnt wurde, in Wasser löslich und das Calcium lässt sich nicht leicht aus dieser Lösung ausscheiden. Durch Eindampfen, Zusetzen von Schwefelsäure und Alkohol kann allerdings die Ausscheidung bewerkstelligt und eine Lösung von Phosphorsäure erhalten werden. Die so gewonnene Säure ist jedoch nicht rein, da die Knochenasche Substanzen enthält, die bei diesem Verfahren nicht ausgeschieden werden.

Eigenschaften. — Wenn die Phosphorsäure auf die richtige Konsistenz eingedampft wird, so bildet sie eine syrupartige Flüssigkeit, die langsam zu grossen Krystallen erstarrt. Die Krystalle sind zerfliesslich. Wenn die Säure auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so verliert sie, wie bereits erwähnt wurde, Wasser und geht zuerst in Pyrophosphorsäure und dann in Metaphosphorsäure über. Sie ist dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen. Dieselben entsprechen den allgemeinen Formeln $OP\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OM\end{matrix}\right.$, $OP\left\{\begin{matrix}OH\\OM\\OM\end{matrix}\right.$ und $OP\left\{\begin{matrix}OM\\OM\\OM\end{matrix}\right.$ und werden beziehungsweise als *primäre*, *sekundäre* und *tertiäre Phosphate* bezeichnet. Die primären und sekundären Phosphate werden auch *saure Phosphate*, die tertiären Salze dagegen *neutrale* oder *normale Phosphate* genannt. In diesen Salzen ist der Wasserstoff nicht notwendigerweise durch ein einziges Metall ersetzt. Es gibt Salze, in denen zwei oder drei verschiedene Metalle die Stelle der Wasserstoffatome einnehmen. Ein im Laboratorium vielfach gebrauchtes Phosphat hat z. B. die Formel

$OP\begin{cases}OH\\ ONa\\ ONH_4\end{cases}$. In diesem sogenannten *Ammoniumnatriumphosphat* ist ein Wasserstoffatom der Säure durch ein Atom Natrium und ein anderes Wasserstoffatom durch die Ammoniumgruppe ersetzt. Ein anderes bekannteres Salz der Phosphorsäure ist das *Ammoniummagnesiumphosphat*, $OP\begin{cases}ONH_4\\ O\\ O\end{cases}\!\!>Mg$. In diesem ist ein Wasserstoffatom der Säure durch die Ammoniumgruppe, die beiden anderen durch ein zweiwertiges Atom Magnesium ersetzt. Von besonderem Interesse sind die Veränderungen, welche die drei verschiedenen Arten von Phosphaten erleiden, wenn sie erhitzt werden. Die tertiären Phosphate sind beständig. Die primären und sekundären Phosphate geben, wenn sie erhitzt werden, ihren sämtlichen Wasserstoff nebst dem erforderlichen Sauerstoff in Form von Wasser ab. Wenn z. B. primäres Natriumphosphat, H_2NaPO_4, erhitzt wird, so tritt aus jedem Salzmolekül ein Molekül Wasser aus und das Salz geht in das *Metaphosphat*, $NaPO_3$, über:

$$OP\begin{cases}OH\\ OH\\ ONa\end{cases} = O_2P(ONa) + H_2O.$$

Die primären Phosphate werden im allgemeinen durch Hitze in Metaphosphate verwandelt.

Wenn ein sekundäres Phosphat erhitzt wird, so ist das Produkt ein Pyrophosphat. Wenn z. B. sekundäres Natriumphosphat auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so wird es in Natriumpyrophosphat verwandelt:

$$\begin{array}{l} OP\begin{cases}ONa\\ ONa\\ OH\end{cases}\\ OP\begin{cases}OH\\ ONa\\ ONa\end{cases}\end{array} = \begin{array}{l} OP\begin{cases}ONa\\ ONa\end{cases}\\ \quad O\\ OP\begin{cases}ONa\\ ONa\end{cases}\end{array} + H_2O.$$

Die sekundären Phosphate werden im allgemeinen durch Hitze in Pyrophosphate verwandelt.

Diese Regeln gelten jedoch nicht für Ammoniumsalze. Diese erleiden, wenn sie erhitzt werden, stets eine andere Zersetzung. Wenn z. B. Natriumammoniumphosphat erhitzt wird, so zerfällt es in folgender Weise:

$$HNa(NH_4)PO_4 = H_2NaPO_4 + NH_3.$$

Das entstehende primäre Natriumsalz geht dann der angeführten Regel gemäss in das Metaphosphat über. Ebenso gibt das Ammoniummagnesiumphosphat, wenn es erhitzt wird, zunächst Ammoniak ab:

$$(NH_4)MgPO_4 = HMgPO_4 + NH_3.$$

Das entstehende sekundäre Magnesiumphosphat geht dann weiter in das Pyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, über:

$$2HMgPO_4 = Mg_2P_2O_7 + H_2O.$$

Die Anwesenheit von Phosphorsäure lässt sich leicht durch die folgenden Reaktionen erkennen. Mit Silbernitrat gibt sie einen gelben Niederschlag von tertiärem Silberphosphat, Ag_3PO_4. Mit einem löslichen Magnesiumsalz und Ammoniak gibt sie Ammoniummagnesiumphosphat, $(NH_4)MgPO_4$, welches in Wasser unlöslich ist. Mit einer Lösung von Ammoniummolybdat, $(NH_4)_2MoO_4$, die Salpetersäure enthält, gibt sie ein unlösliches Salz von komplizierter Zusammensetzung, sogenanntes Ammoniumposphomolybdat (s. Molybdän).

Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$. — Wenn Phosphorsäure so lange auf 200°—300° erhitzt wird, bis eine Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert mit Silbernitrat einen rein weissen Niederschlag gibt, so ist die Säure durch Verlust von Wasser vollständig in Pyrophosphorsäure verwandelt. Der weisse Niederschlag ist das Silbersalz der Pyrophosphorsäure. Das Silbersalz der Orthophosphorsäure ist gelb. Diese Verschiedenheit der Farbe hat seiner Zeit die Veranlassung zu einer sorgfältigen Untersuchung der

Veränderung gegeben, welche die Phosphorsäure beim Erhitzen erleidet. Durch diese Untersuchung wurde die Pyrophosphorsäure als eine von der Orthophosphorsäure verschiedene Säure erkannt. Das Studium der Beziehungen zwischen diesen beiden Säuren und der Metaphosphorsäure hat einen grossen Einfluss auf die Entwickelung der Ansichten der Chemiker über die Beziehungen zwischen anderen ähnlichen Säuren ausgeübt. Unsere Ansichten über die Beziehungen zwischen den gewöhnlichen Formen der Säuren und den sogenannten normalen Säuren sind weiter nichts als eine Verallgemeinerung der Ansichten, deren Einführung in die Chemie durch die drei Phosphorsäuren veranlasst worden ist. Andere Beispiele von derartigen Beziehungen bilden die verschiedenen Arten der Ueberjodsäure und die drei Modifikationen der Schwefelsäure, die normale Schwefelsäure, $S(OH)_6$, die gewöhnliche Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$, und die Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$.

Pyrophosphate entstehen, wenn die sekundären Phosphate, wie Dinatriumphosphat, HNa_2PO_4, erhitzt werden.

Metaphosphorsäure, HPO_3. — Diese Säure entsteht durch Lösen von Phosphorpentoxyd, P_2O_5, in kaltem Wasser:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

Sie entsteht aus Phosphorsäure, wenn dieselbe auf 400° erhitzt wird:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O.$$

Metaphosphate erhält man ferner, wenn man primäre Phosphate, z. B. primäres Natriumphosphat, H_2NaPO_4 erhitzt. Die Säure ist eine glasartige durchscheinende Masse. Sie ist die gewöhnliche Phosphorsäure des Handels (*acidum phosphoricum glaciale*). Sie ist eine einbasische Säure, die in ihrer Zusammensetzung mit der Salpetersäure und der Chlorsäure übereinstimmt:

HPO_3 Metaphosphorsäure.

HNO_3 Salpetersäure.

$HClO_3$ Chlorsäure.

Wenn sie mit Wasser, welches etwas Salpetersäure enthält, gekocht wird, so geht sie in Orthophosphorsäure über:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4.$$

Diese Umwandlung findet auch statt, wenn die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen wird oder wenn sie gekocht wird.

Wenn ein Metaphosphat, z. B. Natriummetaphosphat, $NaPO_3$, in Berührung mit einem Metalloxyd erhitzt wird, so nimmt sie das Oxyd auf, ebenso wie die freie Säure Wasser aufnimmt, und es entstehen auf diese Weise Phosphate, welche zwei oder mehr als zwei Metalle enthalten. Mit einem Metalloxyd von der Formel M_2O verbindet es sich zu einem Phosphat M_2NaPO_4:

$$NaPO_3 + M_2O = M_2NaPO_4.$$

Der Vorgang ist der Verwandlung der Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure vollkommen analog. Wenn Natriummetaphosphat mit einem Oxyd von der Formel MO zusammen erhitzt wird, so entsteht ein Phosphat von der Formel $MNaPO_4$, in welches M ein zweiwertiges Metall bedeutet:

$$NaPO_3 + MO = MNaPO_4.$$

Auf derartigen Thatsachen beruht die lösende Wirkung des Natriummetaphosphats, welche es auf Metalloxyde ausübt. Man macht von dieser Wirkung in der Lötrohranalyse Gebrauch, indem man die zu prüfenden Substanzen mit Natriumammoniumphosphat, dem sogenannten »Phosphorsalz« zusammenschmilzt. Dasselbe verwandelt sich, wenn es erhitzt wird, zunächst in der oben beschriebenen Weise in Natriummetaphosphat, welches eine durchsichtige glasartige Masse bildet.

Phosphorige Säure, H_3PO_3. — Diese Säure erhält man durch Behandlung von Phosphortrichlorid mit Wasser. Sie entsteht auch neben Phosphorsäure und unterphosphoriger

Säure durch Oxydation des Phosphors in Berührung mit feuchter Luft. Wenn man eine Lösung der Säure eindampft, so scheidet sie sich in durchsichtigen Krystallen aus. Beim Erhitzen zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

Die phosphorige Säure geht leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure über und ist infolge dessen ein gutes Reduktionsmittel. Sie verwandelt Merkurichlorid in Gegenwart von Wasser in Merkurochlorid. Dabei vereinigt sich die phosphorige Säure mit dem Sauerstoff des Wassers und der Wasserstoff des Wassers entzieht dem Merkurichlorid Chlor:

$$2HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2HgCl + 2HCl.$$

Die phosphorige Säure ist nur zweibasisch. Ihre Salze haben die allgemeine Formel HM_2PO_3. Man hat aus diesem Umstande den Schluss gezogen, dass von den drei Wasserstoffatomen nur zwei mit Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden sind, während das dritte direkt mit dem Phosphor verbunden ist, wie es die Formel $OP\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ ausdrückt. Für diese Annahme spricht auch das Verhalten einiger Derivate der phosphorigen Säure.

Unterphosphorsäure, H_2PO_3, entsteht zugleich mit Phosphorsäure und phosphoriger Säure, wenn man Phosphorstangen in offene, unten zu einer Spitze ausgezogene Glasröhren steckt und in diesen der Einwirkung feuchter Luft aussetzt. Wenn man eine Anzahl solcher Röhren auf einen Trichter legt und diesen auf eine Flasche setzt, so sammelt sich nach und nach in dieser eine Lösung von unterphosphoriger Säure an, die zugleich die beiden anderen genannten Säuren enthält. Man vermutet, dass die Konstitution der

Säure der Formel $\begin{array}{c} OP(OH)_2 \\ | \\ OP(OH)_2 \end{array}$ entspricht. Es gibt jedoch keinen experimentellen Beweis für oder gegen diese Annahme.

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2. — Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht, wie bereits erwähnt wurde, bei der Darstellung von Phosphorwasserstoff durch Einwirkung von Phosphor auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd:

$$3KOH + 4P + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3.$$

Die Säure ist eine gut krystallisierende feste Substanz. Eine ihrer hervorstechendsten Eigenschaften besteht darin, dass sie sich ausserordentlich leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure verwandelt. Sie ist infolge dessen ein gutes Reduktionsmittel. Sie reduziert die Schwefelsäure zu schwefliger Säure und selbst zu Schwefel:

$$2H_2SO_4 + H_3PO_2 = 2H_2SO_3 + H_3PO_4;$$
$$H_2SO_3 + H_3PO_2 = S + H_2O + H_3PO_4.$$

Beim Erhitzen zerfällt sie ebenso wie die phosphorige Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:

$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3.$$

Die Säure ist einbasisch, weshalb man annimmt, dass nur eins von den Wasserstoffatomen des Moleküls mit Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden ist und dass die beiden anderen direkt mit dem Phosphor verbunden sind, wie es die Formel $OP\begin{cases} H \\ H \\ OH \end{cases}$ ausdrückt. Die Bezeichnung zwischen dieser Säure, der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure ist bereits früher erörtert worden (s. S. 377).

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5. — Dieses höchste Oxydationsprodukt des Phosphors entsteht, wenn der Phosphor in der Luft oder in Sauerstoff verbrennt. Es ist ein weisses Pulver, welches Wasserdampf aus der Luft

anzieht und zerfliesst. Es vereinigt sich, wie wir gesehen haben, mit dem Wasser erst zu Metaphosphorsäure und dann weiter zu Orthophosphorsäure. In seinem Verhalten zu Wasser erinnert es auffallend an das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid. Es wird infolge dieses Verhaltens zum Trocknen von Gasen benutzt. Auch wendet man es an, um organischen Substanzen die Elemente des Wassers zu entziehen.

Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3, entsteht, wenn der Phosphor bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt. Dies lässt sich dadurch bewirken, dass man ein Stück Phosphor in ein an dem einen Ende in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr bringt, vermittelst einer Saugvorrichtung Luft durch das Rohr zieht und den Phosphor gelinde erwärmt. Unter diesen Umständen verbrennt der Phosphor nicht zum Pentoxyd, sondern nur zum Trioxyd. Wenn dieses mit der Luft in Berührung gebracht wird, so entzündet es sich und geht in das Pentoxyd über. Mit Wasser vereinigt es sich direkt zu phosphoriger Säure:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3.$$

Konstitution der Säuren des Phosphors. -- Hiervon ist schon im Vorhergehenden ziemlich ausführlich die Rede gewesen. Die Ansicht, dass die Phosphorsäure drei Hydroxyle enthält, stützt sich auf die Thatsache, dass sie dreibasisch ist. Dies deutet mit Rücksicht auf das Verhalten anderer Säuren darauf hin, dass alle drei Wasserstoffatome des Moleküls mit Sauerstoff verbunden sind. Dies ist die einfachste Ansicht über die Struktur der Phosphorsäure, die auch mit allen über das Verhalten der Phosphorsäure bekannten Thatsachen in Einklang steht. Die Konstitution wird durch die Formel $O = P\begin{matrix} \diagup O-H \\ -O-H \\ \diagdown O-H \end{matrix}$ oder $OP(OH)_3$ ausgedrückt. Was die Konstitution der phosphorigen Säure be-

trifft, so sind zwei Fälle denkbar. Sie kann entweder wie die Phosphorsäure ein Trihydroxylderivat von der Formel $P(OH)_3$ sein, oder sie kann die durch die Formel $O=P\begin{smallmatrix}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ oder $OP\begin{cases}H\\(OH)_2\end{cases}$ ausgedrückte Struktur haben. Der Umstand, dass die Säure leicht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrichlorid entsteht, steht mit der ersteren Ansicht in Einklang. Dagegen spricht, wie bereits bemerkt wurde, der Umstand, dass die Säure zweibasisch ist, zu Gunsten der letzteren Ansicht. Eine etwas verwickelte Reaktion eines organischen Derivats der phosphorigen Säure spricht ebenfalls zu Gunsten der Ansicht, dass das Molekül der phosphorigen Säure nur zwei Hydroxylgruppen enthält und dass die Struktur derselben durch die Formel $O=P\begin{smallmatrix}\diagup H\\ -O-H\\ \diagdown O-H\end{smallmatrix}$ ausgedrückt wird.

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$. — Diese Verbindung wurde bei den Chloriden des Phosphors erwähnt. Sie entsteht durch Einwirkung von Ozon auf Phosphortrichlorid und durch Einwirkung von Wasser auf das Pentachlorid:

$$PCl_3 + O = POCl_3;$$

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

Das Oxychlorid kann als Phosphorsäure betrachtet werden, in welcher alle drei Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind, ebenso wie Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, als Schwefelsäure betrachtet werden muss, in welcher die beiden Hydroxyle durch Chlor ersetzt sind. Es wurde bereits erwähnt, dass das Oxychlorid durch Wasser und andere Verbindungen, die Hydroxyl enthalten, in Phosphorsäure verwandelt wird, und dass man diese oder die ähnliche Reaktion mit Phosphorpentachlorid benutzt, um die Anwesenheit von Hydroxyl in Verbindungen zu erkennen (s. S. 369).

Arsensäure, H_3AsO_4. — Diejenige Sauerstoffverbindung des Arsens, welche sich am leichtesten, und zwar durch direkte Vereinigung der beiden Elemente bildet, ist das Trioxyd, As_2O_3. Wenn man dasselbe entweder durch Königswasser oder durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem das Trioxyd suspendiert ist, oxydiert, so wird es in Arsensäure verwandelt:

$$As_2O_3 + 3H_2O + 2O = 2H_3AsO_4.$$

Aus einer Lösung scheidet sie sich in Krystallen aus. Je nach der Temperatur, auf welche die Lösung erhitzt wird, scheiden sich Krystalle der Orthosäure, H_3AsO_4 oder Krystalle der Pyrosäure $H_4As_2O_7$ aus. Durch Wärme lassen sich die letzteren in die Metasäure $HAsO_3$ verwandeln. Man beobachtet hier eine vollkommene Analogie mit den Phosphorverbindungen. Wenn die Pyrosäure und die Metasäure in Wasser gelöst werden, so verwandeln sie sich sofort in die Orthosäure. Die Arsensäure ist wie die Phosphorsäure eine starke dreibasische Säure. Sie bildet drei Reihen von Salzen, die durch Wärme in derselben Weise verändert werden wie die Phosphate. Die primären Salze verwandeln sich in Pyroarsenate und die sekundären in Metaarsenate. Wenn diese Salze in Wasser gelöst werden, so verwandeln sie sich wieder in die entsprechenden Salze der Orthoarsensäure. Die Arsensäure wird leicht zu Arsen reduziert. Wenn in eine Lösung von Arsensäure und Salzsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so finden je nach Umständen verschiedene Reaktionen statt. Die Verbindungen, welche entstehen können, sind (1) Arsenpentasulfid, (2) Sulfoxyarsensäure, H_3AsO_3S, (3) Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel. Diese Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$(1)\quad H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O;$$

$$(2)\quad 2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O;$$

$$(3)\left\{\begin{array}{l} 2H_3AsO_3S + 6HCl = 2AsCl_3 + 6H_2O + 2S; \\ 2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl. \end{array}\right.$$

Zuerst findet die durch Gleichung (1) ausgedrückte Reaktion statt. Die entstehende Säure, die sogenannte Sulfoxyarsensäure, unterscheidet sich von der Arsensäure dadurch, dass sie an Stelle eines Sauerstoffatoms ein Atom Schwefel enthält. Sie ist in Wasser löslich und daher entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Arsensäure zunächst kein Niederschlag. Nach und nach wird jedoch, wenn der Schwefelwasserstoff im Ueberschuss vorhanden ist, ein Teil der Sulfoxyarsensäure in Arsenpentasulfid verwandelt, während ein anderer Teil der Säure durch den Chlorwasserstoff zersetzt wird. Infolge dieser Zersetzung entsteht Arsenchlorid und Schwefel, und durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das erstere wird Arsentrisulfid ausgeschieden. Der Niederschlag, den man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Arsensäure erhält, kann daher ein Gemisch von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel sein.

Arsenige Säure, H_3AsO_3, ist nicht bekannt, aber Salze derselben erhält man durch Behandlung von Arsentrioxyd mit Basen. Wenn man es z. B. mit Kaliumhydroxyd behandelt, so entsteht Kaliummetaarsenit, $KAsO_2$:

$$As_2O_3 + 2KOH = 2KAsO_2 + H_2O.$$

Man erhält häufiger Salze der Metaarsensäure, $AsO.OH$, als Salze der normalen Säure $As(OH)_3$. In alkaliger Lösung strebt die arsenige Säure in Arsensäure überzugehen. Sie ist daher ein kräftiges Reduktionsmittel. Doch wirkt sie nicht so stark reduzierend wie die phosphorige Säure.

Arsentrioxyd, As_2O_3. — Diese unter dem Namen Arsenik oder weisses Arsenik bekannte Substanz ist die wichtigste von allen Arsenverbindungen. Es findet eine ziemlich ausgedehnte Anwendung und wird in grossen Mengen fabriziert. Es kommt in geringer Menge in der Natur vor, aber das Arsenik des Handels wird durch Rösten natürlicher Ar-

senide, namentlich des Arsenkieses, FeAsS, gewonnen. Die Röstprodukte sind Eisenoxyd, Fe_2O_3, Schwefeldioxyd, SO_2, und Arsentrioxyd, As_2O_3. Das erste ist eine nicht flüchtige feste Substanz, das zweite ein Gas und das dritte eine flüchtige feste Substanz. Um das Arsentrioxyd zu verdichten, lässt man die flüchtigen Röstprodukte durch geeignete Kanäle strömen. Ein Teil des so erhaltenen Pulvers muss einem zweiten Destillationsprozess unterworfen werden, um es zu reinigen. In einem der letzten Jahre wurden in England und Sachsen 6000 Tonnen dieser Substanz gewonnen.

Arsentrioxyd ist eine farblose, amorphe, glasartige Substanz. Nach und nach wird es undurchsichtig und amorph, wodurch es ein porzellanartiges Ansehen gewinnt. Es krystallisiert in zwei verschiedenen Formen, gewöhnlich in regulären Oktaëdern, unter besonderen Bedingungen in rhombischen Prismen. Wenn es erhitzt wird, so sublimiert es und verdichtet sich wieder in Form von Oktaëdern. Arsentrioxyd ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Salzsäure. Die letztere Lösung enthält Arsentrichloid (s. S. 369), welches sich durch Kochen der Lösung austreiben lässt. Wenn die Lösung des amorphen Oxyds in Salzsäure hinreichend konzentriert wird, so scheidet sich das Oxyd in Krystallform aus und die Krystallbildung ist mit einer im Dunkeln wahrnehmbaren Lichtentwickelung verbunden. Wenn die krystallinische Varietät gelöst wird, so scheidet sie sich ohne Lichtentwickelung aus. Die Bildung von Arsentrichlorid durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd ist vollkommen analog der Bildung des Chlorids eines basenbildenden Elementes durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd, z. B. Eisenoxyd:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O;$$
$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O.$$

Während das Arsen in dieser Reaktion die Rolle eines basenbildenden Elementes spielt, zeigt es das Verhalten eines säure-

bildenden Elementes, wenn das Chlorid mit einem grossen Ueberschuss von Wasser behandelt wird. Unter diesen Umständen wird es vollständig in das Oxyd verwandelt. Auch manchen Säuren gegenüber ist das Arsentrioxyd schwach basisch. Man kennt ein Sulfat von etwas komplizierter Zusammensetzung, in welchem ein Teil des Wasserstoffs der Säure durch Arsen ersetzt ist. Das Salz entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das Trioxyd.

Arsentrioxyd wird leicht reduziert. Wenn es mit Kaliumcyanid, KCN, oder mit Kohle in einem trockenen Glasrohr erhitzt wird, so setzt sich das Wasser oberhalb der Flamme in Form einer dunklen glänzenden Schicht ab. Durch naszierenden Wasserstoff wird es zu Arsenwasserstoff reduziert.

Aus dem spezifischen Gewicht des dampfförmigen Trioxyds ergibt sich, dass seine Formel nicht As_2O_3, sondern As_4O_6 ist. Man benutzt jedoch gewöhnlich die einfachere Formel, weil sich mit Hilfe derselben die meisten Reaktionen einfacher ausdrücken lassen.

Arsentrioxyd hat einen schwachen, unangenehmen, süssen Geschmack und ist ein starkes Gift. Eine Gabe von 0.125 bis 0.25 g wirkt in der Regel tödlich, wenn nicht das Gift durch Erbrechen aus dem Magen entfernt oder durch Ueberführung in eine unlösliche Verbindung unschädlich gemacht wird. Es ist jedoch möglich, den menschlichen Körper an bedeutend grössere Gaben zu gewöhnen, wenn man mit dem Genuss kleiner Mengen anfängt und dieselben nach und nach vergrössert. Es kräftigt die Atmungsorgane und erleichtert daher das Bergsteigen. Die Bewohner mancher Gebirgsgegenden sollen es gewohnheitsmässig einnehmen. In der Medizin findet es ausgedehnte Anwendung, namentlich bei der Behandlung von Hautkrankheiten. Auch als Rattengift wird es benutzt. Das wirksamste Gegengift ist ein Gemisch von Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$, und Magnesia, die mit Arsentrioxyd eine unlösliche Verbindung bilden.

Arsenpentoxyd, As_2O_5, entsteht aus Arsensäure, wenn man dieselbe erhitzt. Wenn zu stark erhitzt wird, so zerfällt es in Trioxyd und Sauerstoff. Die Oxyde des Arsens unterscheiden sich in ihrem Verhalten sehr wesentlich von den entsprechenden Oxyden des Phosphors. Phosphortrioxyd nimmt an der Luft von selbst Sauerstoff auf und das Pentoxyd wird nicht durch Hitze zersetzt. Das Arsentrioxyd dagegen nimmt unter keinen Umständen direkt Sauerstoff auf und das Pentoxyd zerfällt beim Erhitzen in Trioxyd und Sauerstoff.

Sulfide. — Das Arsen bildet mit Schwefel drei Verbindungen, das Disulfid As_2S_2, das Trisulfid As_2S_3 und das Pentasulfid As_2S_5.

Arsendisulfid, As_2S_2, auch Realgar oder Rauschrot genannt, kommt in der Natur vor. Man erhält es, wenn man Arsen und Schwefel im richtigen Verhältnis zusammenschmilzt. Es bildet ein orangerotes Pulver, welches früher als Malerfarbe benutzt wurde.

Arsentrisulfid, As_2S_3, auch Operment, Auripigment oder Rauschrot genannt, kommt ebenfalls in der Natur vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im richtigen Verhältnis oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Arsentrioxyd in Salzsäure. Es schmilzt zu einer roten Flüssigkeit. Das natürliche und das durch Fällen mit Schwefelwasserstoff dargestellte Trisulfid hat eine gelbe Farbe. Es löst sich in löslichen Sulfiden, wobei sogenannte Sulfarsenite, d. h. Salze der Säuren H_3AsS_3 oder $HAsS_2$ entstehen. Die Zusammensetzung der meisten dieser Verbindungen entspricht der letzteren Säureformel. Es findet also eine vollkommene Analogie zwischen diesen Schwefelverbindungen und den Sauerstoffverbindungen statt, denn wenn man Arsentrioxyd in Kaliumhydroxyd löst, so entsteht, wie wir gesehen haben,

ein Salz von der Formel $KAsO_2$. Die folgenden Gleichungen lassen diese Analogie deutlich erkennen:

$$As_2O_3 + 2KOH = 2KAsO_2 + H_2O;$$
$$As_2S_3 + 2KSH = 2KAsS_2 + H_2S.$$

Die Säure $HAsS_2$ leitet sich von der entsprechenden normalen Säure $As\begin{cases}SH\\SH\\SH\end{cases}$ durch den Austritt von einem Molekül Schwefelwasserstoff ab:

$$As\begin{cases}SH\\SH\\SH\end{cases} = As\begin{cases}S\\SH\end{cases} + H_2S,$$

ebenso wie sich die Säure $HAsO_2$ von der normalen Sauerstoffsäure $As\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ durch den Austritt von einem Molekül Wasser ableitet:

$$As\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = As\begin{cases}O\\OH\end{cases} + H_2O.$$

Wenn die Lösung eines Sulfarsenits mit einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure behandelt wird, so wird Arsentrisulfid ausgeschieden. Man könnte erwarten, dass die freie Säure $HAsS_2$ entsteht:

$$KAsS_2 + HCl = HAsS_2 + KCl.$$

Dieselbe zerfällt jedoch, wenn sie überhaupt entsteht, in Schwefelwasserstoff und Arsentrisulfid:

$$2HAsS_2 = As_2S_3 + H_2S.$$

Dieser Vorgang ist ganz analog demjenigen, welcher stattfindet, wenn die Lösung eines Nitrits mit einer stärkeren Säure versetzt wird. Auch in diesem Falle bildet sich nicht die salpetrige Säure, sondern Stickstofftrioxyd:

$$KNO_2 + HCl + HNO_2 + KCl;$$
$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O.$$

Ein wesentlicher Unterschied der beiden Reaktionen besteht darin, dass das Arsentrisulfid in Wasser unlöslich ist und daher in Form eines Niederschlags erscheint, während das Stickstoffoxyd in Gasform entweicht.

Ausser Salzen der Säuren H_3AsS_3 und $HAsS_2$ gibt es auch solche, die sich von der Säure $H_4As_2S_5$ ableiten. Dieselbe steht zu der normalen sulfarsenigen Säure $As(SH)_3$ in einer ähnlichen Beziehung wie die Pyrophosphorsäure zur Orthophosphorsäure. Wenn zwei Moleküle der normalen Säure ein Molekül Schwefelwasserstoff verlieren, so ist diese Pyrosulfarsenige Säure das Produkt:

$$2As\begin{cases}SH\\SH\\SH\end{cases} = As_2S(SH)_4 + H_2S.$$

Ein Salz dieser Säure entsteht, wenn man Arsentrisulfid in Ammoniumsulfid löst:

$$As_2S_3 + 2(NH_4)_2S = As_2S(SNH_4)_4.$$

Arsenpentasulfid, As_2S_5, erhält man durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Arsen im richtigen Verhältnis oder durch Fällen einer Lösung von Natriumsulfarseniat mit Salzsäure:

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = 6NaCl + As_2S_5 + 3H_2S.$$

Dass Sulfarsensäuren existieren, die den Sauerstoffsäuren entsprechen, lässt sich vermuten. Es lässt sich z. B. erwarten, dass Salze existieren, die sich von den der Ortho-, der Meta- und der Pyroarsensäure entsprechenden Säuren H_3AsS_4, $HAsS_3$ und $H_4As_2O_7$ ableiten. Wenn Arsenpentasulfid in Lösungen von Metallsulfiden gelöst wird, so sind die Produkte in der Regel Salze der Pyrosulfarsensäure, $H_4As_2S_7$, und diese zerfallen in Salze der Orthosäure und der Metasäure. Wenn z. B. Arsenpentasulfid in Ammoniumsulfid gelöst wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$As_2S_5 + 2(NH_4)_2S = (NH_4)_4As_2S_7.$$

Das entstehende Ammoniumsalz zerfällt in folgender Weise:

$$(NH_4)_4As_2S_7 = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)AsS_3.$$

Es ist nur ein Zwischenglied zwischen der Arsensäure und der Sulfarsensäure bekannt. Es ist dies die Sulfoxyarsensäure, die, wie auf S. 391 erwähnt wurde, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Arsensäure entsteht. Möglicherweise existieren auch Verbindungen von den Formeln $H_3AsO_2S_2$ und H_3AsOS_3.

Antimonsäure, H_3SbO_4. — Diese Verbindung erhält man, wenn man Antimon mit Königswasser oxydiert. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit der Phosphorsäure und der Arsensäure und bildet, wie diese, eine Metasäure und eine Pyrosäure von den Formeln $HSbO_3$ und $H_4Sb_2O_7$. Die Säure von der Formel $OSb(OH)_3$ oder Orthoantimonsäure ist im freien Zustand bekannt. Sie entsteht durch Behandlung eines löslichen Salzes der Antimonsäure mit Schwefelsäure oder Salpetersäure:

$$OSb(OK)_3 + 3HNO_3 = 3KNO_3 + OSb(OH)_3.$$

Auch eine Säure von der Formel $Sb_2O(OH)_8$ ist bekannt. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Wasser. Die niedrigeren Oxyde des Antimons, das Trioxyd Sb_2O_3 und das Tetroxyd Sb_2O_4 sind nicht stark sauer, d. h. sie bilden nicht leicht Salze, wenn sie mit Basen behandelt werden. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Antimontrioxyd wesentlich von den entsprechenden Oxyden des Phosphors und des Arsens.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3. — Das in der Natur vorkommende Weissspiessglanzerz besteht aus diesem Oxyd. Künstlich erhält man es durch Verbrennen von Antimon in der Luft oder durch Oxydation desselben mit Salpetersäure oder Salpeter. Das durch Verbrennen des Antimons in der Luft dargestellte enthält gewöhnlich etwas Tetroxyd, und wenn man es lange genug auf eine hinreichend hohe Temperatur

in der Luft erhitzt, so wird es vollständig in das Tetroxyd verwandelt. Wenn das Trioxyd in einer Lösung von Natriumhydroxyd gelöst wird, so entsteht ein Salz von der Formel $NaSbO_2$. Dasselbe leitet sich von der Säure $HSbO_2$ ab, die in einer sehr einfachen Beziehung zur normalen antimonigen Säure steht. Den meisten Basen gegenüber spielt jedoch das Antimontrioxyd nicht die Rolle einer Säure. Andererseits ist es starken Säuren gegenüber eine Base.

Salze des Antimons. — Die Salze des Antimons leiten sich entweder von dem Hydroxyd $Sb(OH)_3$ oder von dem Hydroxyd $SbO.OH$ ab. Die Salze der ersten Art nennt man *Antimonsalze*, die der zweiten Art *Antimonylsalze*. In den Salzen, die durch vollständige Neutralisation des Antimontrihydroxyds entstehen, nimmt das Antimon die Stelle von drei Atomen Wasserstoff ein. Das Nitrat z. B. hat die Formel $Sb(NO_3)_3$, das Sulfat die Formel $Sb_2(SO_4)_3$, u. s. w. Ausser diesen normalen Salzen gibt es auch basische Salze. So sind z. B. zwei basische Nitrate von den Formeln

$$Sb\begin{cases}OH\\OH\\NO_3\end{cases} \text{ und } Sb\begin{cases}OH\\NO_3\\NO_3\end{cases} \text{ möglich.}$$

Die Bildung der Antimonylsalze mag am Sulfat als Beispiel erläutert werden. Man kann sich dasselbe entstanden denken durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Hydroxyd $SbO.OH$, welches eine analoge Zusammensetzung wie die Säure des Arsens von der Formel $AsO.OH$ hat:

$$2SbO.OH + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>SO_2 = \begin{matrix}SbO.O\\SbO.O\end{matrix}\!\!>SO_2 + 2H_2O.$$

Das Produkt ist *Antimonylsulfat*. Der schwach basische Charakter der Hydroxyde des Antimons zeigt sich darin, dass viele Salze desselben durch Wasser zersetzt werden. Eins der bekannteren Salze des Antimons ist der sogenannte *Brechweinstein*, welcher ein Antimonyl-Kaliumsalz der Weinsäure

zu sein scheint. Die Weinsäure ist eine zweibasische Säure von der Formel $C_4H_4O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Wenn eins der beiden ersetzbaren Wasserstoffatome durch Kalium und das andere durch die Antimonylgruppe SbO ersetzt wird, so entsteht der Brechweinstein, $C_4H_4O_2\begin{cases}OSbO\\OK\end{cases}$. Es ist auch möglich, dass sich dieses Salz von dem Trihydroxyd $Sb(OH)_3$ dadurch ableitet, dass ein Wasserstoffatom durch Kalium ersetzt und der Rest der Verbindung durch die zweibasische Weinsäure neutralisiert wird. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass bei der Einwirkung von Weinsäure auf die Verbindung $Sb\begin{cases}(OH)_2\\OK\end{cases}$ zuerst das Kaliumatom in die Weinsäure eintritt und dass das so entstehende saure Kaliumtartrat das basische Antimontrioxyd neutralisiert. Es ist jedoch gegenwärtig nicht möglich zu entscheiden, welche von den beiden Ansichten die richtige ist.

Antimontrioxyd löst sich in Salzsäure unter Bildung des Trichlorids, und dieses wird, wie bereits erwähnt wurde, durch Wasser zersetzt und in Oxychloride verwandelt.

Antimontetroxyd, Sb_2O_4. — Diese Verbindung erhält man am leichtesten durch Erhitzen von Antimonsäure, H_3SbO_4. Hierbei finden die beiden folgenden Reaktionen statt:

$$2H_3SbO_4 = Sb_2O_5 + 3H_2O;$$
$$Sb_2O_5 = Sb_2O_4 + O.$$

Es entsteht auch, wenn man das Trioxyd an der Luft erhitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Tetroxyd weiss, wenn man es aber erhitzt, so wird es gelb. Starken Säuren gegenüber spielt dieses Oxyd die Rolle einer schwachen Base. Man kennt ein Kaliumsalz von der Formel $K_2Sb_2O_5$, welches sich von der Säure $H_2Sb_2O_5$ ableitet. Die Säure selbst leitet sich von der einfachen Säure $SbO(OH)_2$ durch Austritt von

Wasser ab. Das Oxyd selbst wird von manchen als ein Antimonylsalz der Metantimonsäure, $SbO_2 . OH$, von der Formel $SbO_2 . O . SbO$ betrachtet.

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5. — Dieses Oxyd bildet sich nicht aus den niederen Oxyden durch direkte Aufnahme von Sauerstoff. Man erhält es durch mässiges Erhitzen von Antimonsäure. Die Wärme darf nicht diejenige Temperatur erreichen, bei welcher das Pentoxyd in Tetroxyd und Sauerstoff zerfällt. Dass das Pentoxyd leicht Salze der Antimonsäure bildet, wenn es mit basischen Lösungen behandelt wird, wurde bereits unter Antimonsäure erwähnt.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3. — Diese Verbindung findet sich als *Antimonglanz* oder *Stibnit* in beträchtlicher Menge in der Natur und bildet das Hauptvorkommen des Antimons. In manchen Gegenden, namentlich in Japan, kommt er in schönen grossen Krystallen vor. Wenn er in der Luft erhitzt oder geröstet wird, so verwandelt er sich in Trioxyd und zuletzt in Tetroxyd, während der Schwefel in Form von Dioxyd entweicht. In Salzsäure löst sich das Trisulfid unter Bildung von Trichlorid und Schwefelwasserstoff:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Salpetersäure verwandelt es unter Ausscheidung von Schwefel in das Oxyd. Wenn eine Lösung von Antimonchlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, so scheidet sich das Trisulfid aus. Dieses künstlich dargestellte Trisulfid hat eine orangerote Farbe, während der natürliche Antimonglanz eine graue Farbe hat. Das Sulfid löst sich in Lösungen von Metallsulfiden unter Bildung von Salzen der sulfantimonigen Säure $SbS . SH$ oder $Sb(SH)_3$.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, entsteht, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Antimonsäure einleitet oder wenn man ein Salz der Sulfantimonsäure durch eine Säure zersetzt:

$$2H_3SbO_4 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 8H_2O;$$
$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = 6NaCl + Sb_2S_5 + 3H_2S.$$

Es ist im trockenen Zustand ein goldgelbes Pulver, der sogenannte *Goldschwefel.* Es löst sich leicht in Lösungen von Metallsulfiden zu sogenannten *Sulfantimoniaten*, zu denen z. B. das sogenannte Schlippe'sche Salz gehört. Die Bildung desselben wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Sb_2S_5 + 6NaSH = 2Na_3SbS_4 + 3H_2S.$$

Wenn das Pentasulfid an der Luft erhitzt wird, so gibt es Schwefel ab und verwandelt sich in das Trisulfid. Das Pentoxyd dagegen verwandelt sich beim Erhitzen in das Tetroxyd. Versetzt man die Lösung eines Sulfantimoniats mit einer Säure, so wird Antimonpentasulfid ausgeschieden.

Konstitution der Säuren des Arsens und des Antimons. — Im allgemeinen zeigen die Verbindungen des Phosphors eine grosse Analogie mit den Verbindungen des Arsens und des Antimons. Sie unterscheiden sich jedoch in einem Punkte, der hervorgehoben zu werden verdient. Während nämlich die phosphorige Säure zweibasisch ist und wahrscheinlich die Struktur $OP\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases}$ besitzt, sind die arsenige und die antimonige Säure die den Formeln $As(OH)_3$ und $Sb(OH)_3$ entsprechenden normalen Säuren. Arsensäure und Antimonsäure haben, wie es scheint, dieselbe Struktur wie die Phosphorsäure, d. h. die Formeln derselben sind $As\begin{cases}O\\(OH)_3\end{cases}$ und $Sb\begin{cases}O\\(OH)_3\end{cases}$. Der Unterschied zwischen der phosphorigen und der arsenigen Säure erinnert an den Unterschied zwischen der schwefligen und der selenigen Säure. Während die Konstitution der schwefligen Säure der Formel $O_2S\begin{cases}H\\OH\end{cases}$ ent-

spricht, wird die der selenigen Säure durch die Formel $OSe\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ ausgedrückt.

Oxychloride des Antimons. — Das Antimontrichlorid wird, wie bereits erwähnt wurde, durch kaltes Wasser in folgender Weise zersetzt:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Bei Anwendung von heissem Wasser entsteht dagegen ein Produkt, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $Sb_4O_5Cl_2$ entspricht. Ein Gemisch dieser Oxychloride ist das sogenannte *Algarotpulver*. Das letztere Oxychlorid leitet sich von dem einfacheren durch den Austritt von Antimontrichlorid ab:

$$5SbOCl = Sb_4O_5Cl_2 + SbCl_3.$$

Man kennt ausser diesen beiden noch verschiedene andere Oxychloride. Dieselben stehen alle in einer mehr oder weniger nahen Beziehung zu der einfachen Verbindung SbOCl.

Oxyde des Wismuts. — Die Hauptverbindung des Wismuts mit Sauerstoff ist das Trioxyd, Bi_2O_3, welches entsteht, wenn Wismut in der Luft verbrannt wird. Es ist ein gelbes Pulver. Es entsteht ferner, wenn Wismutnitrat durch Hitze zersetzt wird. Aus einer Lösung von Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3$, wird durch eine kalte Lösung von Kaliumhydroxyd Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$, gefällt. Wenn dieses bei 100° getrocknet wird, so verliert es Wasser und verwandelt sich in das Hydroxyd, BiO(OH), und wenn es mit der Lösung gekocht wird, so verwandelt es sich in das gelbe Oxyd, Bi_2O_3. Die Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Bi(NO_3)_3 + 3KOH = Bi(OH)_3 + 3KNO_3;$$
$$Bi(OH)_3 = BiO.OH + H_2O;$$
$$2Bi(OH)_3 = Bi_2O_3 + 3H_2O.$$

Das Wismuttrioxyd ist basisch und bildet Salze, die in

ihrer Zusammensetzung mit den Antimonsalzen übereinstimmen. Sie zerfallen wie diese in zwei Gruppen, die *Wismutsalze* und die *Bismutylsalze*. Die ersteren leiten sich von der dreisäurigen Base $Bi(OH)_3$, die letzteren von der einsäurigen Base $BiO(OH)$ ab.

Salze des Wismuts. — Am besten bekannt von den Salzen des Wismuts sind diejenigen, welche es mit Schwefelsäure und Salpetersäure bildet. Wenn man Wismut in verdünnter Schwefelsäure löst, so erhält man ein Salz von der Formel $BiH(SO_4)_2$. Das Sulfat, welches in Gegenwart von Wasser am beständigsten ist, ist das Bismutylsalz, $(BiO)_2SO_4$. Löst man Wismut in Salpetersäure und dampft die Lösung zur Trockne ein, so erhält man das Salz $Bi(NO_3)_3 + 10H_2O$. Wärme und Wasser zersetzen dieses Salz unter Bildung *basischer Nitrate*. Die Zusammensetzung des basischen Nitrats, welches man erhält, wenn man das neutrale Nitrat mit Wasser zersetzt, ist je nach Umständen verschieden. Heisses und kaltes erzeugen verschiedene Produkte. In einer Lösung, welche viel Salpetersäure enthält, entsteht ein anderes Produkt als in einer Lösung, die wenig Säure enthält, u. s. w. Da das basische Wismutnitrat in der Medizin Anwendung findet, so muss es nach einer bestimmten Vorschrift dargestellt werden, damit es immer dieselbe Zusammensetzung hat. Zu den basischen Nitraten, welche isoliert worden sind, gehören $Bi\begin{cases}(OH)_2\\NO_3\end{cases}$, $BiO.NO_3$ und $Bi\begin{cases}O.BiO\\O.NO_2\\OH\end{cases}$. Ausser diesen gibt es noch andere von viel komplizierterer Zusammensetzung, die jedoch alle mit den einfacheren Formen in Zusammenhang stehen. Einige derselben sind von besonderem Interesse, weil sie sich, wie es scheint, von komplexen Formen der Salpetersäure ableiten, z. B. von einer Säure von der Formel $N_2O_3(OH)_4$ oder $H_4N_2O_7$, die der Pyrophosphor-

säure, der Pyroarsensäure und der Pyroantimonsäure entspricht. Das basische Wismutnitrat oder *Subnitrat*, wie es häufig in der Pharmacie genannt wird, wird als Mittel gegen Dysenterie und Cholera benutzt. Auch als Kosmetikum findet es Anwendung.

Wismutdioxyd, Bi_2O_2, entsteht als brauner Niederschlag, wenn eine Lösung von Wismutchlorid und Stannochlorid, $SnCl_2$, mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd versetzt wird. Das Stannochlorid verbindet sich sehr leicht mit Chlor zu Stannichlorid, $SnCl_4$. Wenn daher Stannochlorid und Wismutchlorid zusammengebracht werden, so ist zu erwarten, dass das letztere einen Teil seines Chlors an das erstere abgibt und sich in ein Chlorid von der Formel $BiCl_2$ verwandelt. Dieses Chlorid geht dann unter dem Einfluss des Kaliumhydroxyds in das Dioxyd über:

$$2BiCl_3 + SnCl_2 = 2BiCl_2 + SnCl_4;$$
$$2BiCl_2 + 4KOH = Bi_2O_2 + KCl + 2H_2O.$$

Wismutpentoxyd, Bi_2O_5, entsteht aus dem Trioxyd, wenn dasselbe in alkalischer Lösung durch Chlor oxydiert wird. Einige Chemiker behaupten, Salze der Wismutsäure, z. B. $KBiO_3$, dargestellt zu haben, während anderen die Darstellung derselben nicht gelungen ist. Jedenfalls sind die sauren Eigenschaften des Oxyds sehr schwach.

Wismuttrisulfid, Bi_2S_3, kommt in der Natur vor (Wismutglanz) und entsteht, wenn man das Wismut aus Lösungen seiner Salze durch Schwefelwasserstoff fällt. Es löst sich in heisser konzentrierter Salzsäure und in Salpetersäure, dagegen löst es sich nicht, wie die Sulfide von Arsen und Antimon, in Lösungen von Sulfiden.

Wismutoxychlorid, $BiOCl$, welches dem einfachsten Antimonoxychlorid analog zusammengesetzt ist, wird als weisses

Pulver gefällt, wenn man eine Lösung von Wismutchlorid mit Wasser behandelt:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl.$$

Familie V, Gruppe A.

Die Glieder der Gruppe A der Familie V stehen zu den Gliedern der Gruppe B, welche wir soeben betrachtet haben, in derselben Beziehung wie die Glieder der Gruppe A zu den Gliedern der Gruppe B in den Familien VII und VI. Die Glieder der Gruppe A sind Vanadin, Niob, Tantal und Didym. Sie kommen sämtlich selten in der Natur vor. Am genauesten untersucht ist das Vanadin und nächst diesem das Niob.

Vanadin, V (A.G. 51.1). — Dieses Element kommt in der Natur in Form von Vanadaten, d. h. Salzen der Vanadinsäure, H_3VO_4, vor. Dieselbe ist der Phosphorsäure analog zusammengesetzt. Das Verfahren, durch welches man das Element aus seinen Verbindungen abscheidet, hängt von der Zusammensetzung dieser Verbindungen ab. Zur Trennung benutzt man häufig den Umstand, dass das Ammoniumsalz der Vanadinsäure in einer Lösung von Ammoniumchlorid schwer löslich ist. Wenn dieses Ammoniumsalz erhitzt wird, so geht es in Vanadinpentoxyd, V_2O_5, über. Das Vanadin bildet mit Chlor die Verbindungen VCl_2, VCl_3 und VCl_4, mit Sauerstoff die Verbindungen V_2O, V_2O_2, V_2O_3, V_2O_4 und V_2O_5. Durch diese Sauerstoffverbindungen erinnert es an Stickstoff. Das Oxyd V_2O_4 hat in seinem Verhalten Aehnlichkeit mit Antimontetroxyd. Starken Basen gegenüber spielt es die Rolle einer Säure und bildet Salze von der allgemeinen Formel $V_4O_7(OM)_2$ (s. Antimontetroxyd).

Vanadinsäure, H_3VO_4, ist die wichtigste und am besten bekannte Verbindung des Vanadins. Sie ist das Endprodukt der Oxydation des Vanadins und steht zu diesem Element

in derselben Beziehung wie Phosphorsäure, Arsensäure und Antimonsäure beziehungsweise zu Phosphor, Arsen und Antimon. Die Vanadate leiten sich von einer Ortho-, einer Meta- und einer Pyrovanadinsäure ab. Die beständigsten derselben sind die Metavanadate, MVO_3. Die freie *Metavanadinsäure* ist bekannt. Sie ist eine feste Substanz von prachtvoll goldgelber Farbe, die als Ersatz für Goldbronze dienen kann. Ein dem Phosphoroxychlorid entsprechendes Oxychlorid von der Formel $VOCl_3$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Vanadindioxyd.

Tantal, Ta (**A.G.** 182). — Tantal bildet neben Niob einen Bestandteil der Mineralien Kolumbit und Tantalit. Mit den Gliedern der Chlorgruppe bildet es die Verbindungen TaF_5, $TaCl_5$, $TaBr_5$ und TaJ_5. Tantalfluorid verbindet sich leicht mit den Fluoriden anderer Metalle zu Fluotantalaten. Dieselben können als Salze der Fluotantalsäure betrachtet werden, die sich von den Sauerstoffsäuren dadurch ableiten, dass der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Fluor ersetzt ist. Das Salz K_2TaF_7 erhält man leicht durch Behandlung von Tantalfluorid mit einer Lösung von Kaliumfluorid. Dasselbe ist ein Salz der Säure H_2TaF_7 oder $H_4Ta_2F_{14}$, die in ihrer Zusammensetzung der Sauerstoffsäure $H_4Ta_2O_7$ entspricht. Mit Sauerstoff bildet Tantal die Verbindungen Ta_2O_4 und Ta_2O_5. Die letztere bildet mit Basen die Tantalate. Wenn Tantalpentachlorid durch Wasser zersetzt wird, so entsteht $H_4Ta_2O_7$, Pyrotantalsäure:

$$2TaCl_5 + 7H_2O = Ta_2O_3(OH)_4 + 10HCl.$$

Die Tantalate entsprehen in ihrer Zusammensetzung der Metasäure $HTaO_3$ und der Hexasäure $H_8Ta_6O_{19}$, die sich in folgender Weise von der Orthosäure ableitet:

$$6H_3TaO_4 = H_8Ta_6O_{19} + 5H_2O.$$

Niob, Nb (**A.G.** 93.7.) — Das Niob kommt gemeinsam mit Tantal im Tantalit, Kolumbi und einigen anderen seltenen

Mineralien vor. Es bildet zwei Chloride, $NbCl_3$ und $NbCl_5$, sowie ein dem letzteren entsprechendes Bromid und Fluorid. Das Fluorid bildet leicht *Fluoniobate*, die Aehnlichkeit mit den Fluotantalaten haben. Die Fluoniobate leiten sich von zahlreichen Säureformen ab, die jedoch alle in naher Beziehung zu der Orthosäure H_3NbO_4 stehen.

Didym ist ein äusserst seltenes Element. In einigen seiner Verbindungen hat es Aehnlichkeit mit den Gliedern dieser Gruppe. Es bildet z. B. ein Oxyd von der Formel Di_2O_5. Andererseits steht es in naher Beziehung zu Cer und Lanthan, zwei Elementen, die ebenfalls sehr selten, und zwar gemeinsam mit Didym vorkommen. Das Didym wird später zusammen mit Lanthan und Cer behandelt werden.

Bor, B (A.G. 10.9).

Allgemeines. — Obgleich das Bor kein Glied der Familie ist, zu welcher Stickstoff und Phosphor gehören, hat es doch mit diesen Elementen in mancher Hinsicht Aehnlichkeit. Es gehört zu derselben Familie, zu welcher das Aluminium gehört und hat in der Zusammensetzung seiner Verbindungen auch unzweifelhaft Aehnlichkeit mit diesem. Sein Oxyd ist jedoch deutlich sauer, während das Aluminiumoxyd basisch ist.

Vorkommen. — Das Bor findet sich in der Natur hauptsächlich in Form von Borsäure oder Salzen derselben, z. B. Natriumborat oder Borax. Aus Borax und anderen Boraten lässt sich die Borsäure leicht darstellen. Dieselbe hat die Formel $B(OH)_3$. Wenn sie erhitzt wird, so zerfällt sie in Boroxyd oder Bortrioxyd, B_2O_3, und Wasser:

$$2B(OH)_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

Erhitzt man das Oxyd mit Kalium, so erhält man das Element Bor in amorphem Zustand. Schmilzt man Aluminium und Bortrioxyd bei hoher Temperatur zusammen, so wird das letztere reduziert und das so gebildete Bor löst sich in

dem geschmolzenen Aluminium auf, aus welchem es sich während des Erkaltens in Krystallen ausscheidet. Bei der Darstellung des Bors ist es schwer zu verhindern, dass sich das Bor mit dem Stickstoff der Luft verbindet. Bei der hohen Temperatur, bei welcher das Bor reduziert wird, vereinigen sich nämlich die beiden Elemente zu Bornitrid oder Borstickstoff, BN. Die nach dem angegebenen Verfahren dargestellten Krystalle bestehen nicht aus reinem Bor, sondern sie enthalten Aluminium oder Kohlenstoff und Aluminium in Verbindung mit dem Bor. Die Krystalle sind sehr hart und manche von ihnen haben einen starken Glanz.

Das amorphe Bor ist ein grünlichbraunes Pulver. Wenn es in der Luft oder in Sauerstoff erhitzt wird, so verbrennt es zu Bortrioxyd, B_2O_3. Starke Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Salpeter oxydieren es leicht zu Borsäure. Auch mit einigen anderen Elementen, z. B. Chlor, Stickstoff und Schwefel verbindet es sich leicht. Wenn es mit den Hydroxyden oder den Karbonaten von Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen wird, so entstehen die Borate der entsprechenden Metalle.

Bortrichlorid, BCl_3. — Diese Verbindung entsteht, wenn man Bor in einem Strom von trockenem Chlor erhitzt oder wenn man ein Gemisch von Bortrioxyd und Kohle in Chlor erhitzt:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO_2.$$

Diese Reaktion ist wegen ihres doppelten Charakters besonders interessant. Kohlenstoff allein reduziert bei der angewandten Temperatur das Bortrioxyd nicht, ebenso wenig bildet das Chlor durch Verdrängung des Sauerstoffs das Chlorid. Wenn aber das Chlor und der Kohlenstoff zugleich wirken, so unterstützen sich die beiden Elemente in ihrer Wirkung und die Reaktion findet statt.

Bortrichlorid ist eine bei 17° siedende Flüssigkeit. Es

wird ebenso wie Phosphortrichlorid leicht durch Wasser unter Bildung von Borsäure zersetzt. Dieselbe ist der phosphorigen und der arsenigen Säure analog zusammengesetzt:

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

Diese Zersetzung stimmt mehr mit der Zersetzung des Arsentrichlorids als mit der des Phosphortrichlorids überein, weil in dem letzteren Falle eine weitere Reaktion stattfindet, durch welche eine Säure von der Konstitution $OP\begin{cases}H\\(OH)_2\end{cases}$ entsteht.

Bortrifluorid, BF_3, erhält man durch Behandlung eines Gemisches von Flussspat und Bortrioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Reaktion ist eine doppelte. Zunächst entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Flussspat Fluorwasserstoff:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Der Fluorwasserstoff wirkt dann in folgender Weise auf das Boroxyd ein:

$$B_2O_3 + 6HF = 2BF_3 + 3H_2O.$$

Borfluorid ist ein farbloses Gas, welches auf Wasser einwirkt und daher an der Luft dicke weisse Nebel bildet. Die Einwirkung desselben auf Wasser wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$4BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HBF_4.$$

Die erste Wirkung, welche man erwarten sollte, ist die Bildung von normaler Borsäure;

$$BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HF.$$

Der Fluorwasserstoff verbindet sich mit Bortrifluorid zu der Verbindung HBF_4, dem sogenannten Borfluorwasserstoff. Ein ähnliches Verhalten zeigen einige andere Elemente, namentlich die Glieder der Siliciumgruppe. Silicium selbst bildet den bekannten Kieselfluorwasserstoff. Der *Borfluorwasserstoff* ist als Metaborsäure, HBO_2, zu betrachten, in welchen die beiden Sauerstoffatome durch Fluor ersetzt sind. Man

kennt die Säure im freien Zustand. Sie ist eine bei 120° siedende Flüssigkeit. Sie bildet Salze von der allgemeinen Formel MBF_4, von denen das Kaliumsalz, KBF_4, das beste Beispiel ist.

Borsäure, $B(OH)_3$. — Borsäure findet sich in der Natur im freien Zustand und in Form von Salzen, von denen der Borax das wichtigste ist. Ausser dem Borax, der das Natriumsalz der Tetraborsäure, $H_2B_4O_7$, ist, gibt es noch andere natürliche Borate, z. B. Boracit, eine Verbindung von Magnesiumborat und Magnesiumchlorid, und Datolith, ein Calciumsalz von Kieselsäure und Borsäure. Besonderes Interesse bietet das Vorkommen der Borsäure in Wasserdämpfen, die in manchen vulkanischen Gegenden aus Erdspalten ausströmen. In Toskana enthalten viele von diesen sogenannten »Fumarolen« oder »Suffionen« geringe Mengen Borsäure, die mit Wasserdampf etwas flüchtig ist. Verschiedene von diesen Dampfquellen werden zur Gewinnung von Borsäure benutzt. Zu diesem Zwecke werden über den Suffionen Bassins ausgemauert und mit Wasser gefüllt, in welchem sich der Dampf verdichtet und die Borsäure auflöst. Die Lösungen werden aus höher gelegenen Bassins in tiefer gelegene abgelassen und zuletzt, wenn sich eine beträchtliche Menge der Säure gelöst hat, werden sie eingedampft, bis die Borsäure auskrystallisiert. Die Eindampfung der Lösung wird vermittelst der natürlichen Wärme der Suffionen bewirkt. Die Säure, welche man auf diese Weise erhält, ist nicht rein. Sie wird durch Umkrystallisieren gereinigt.

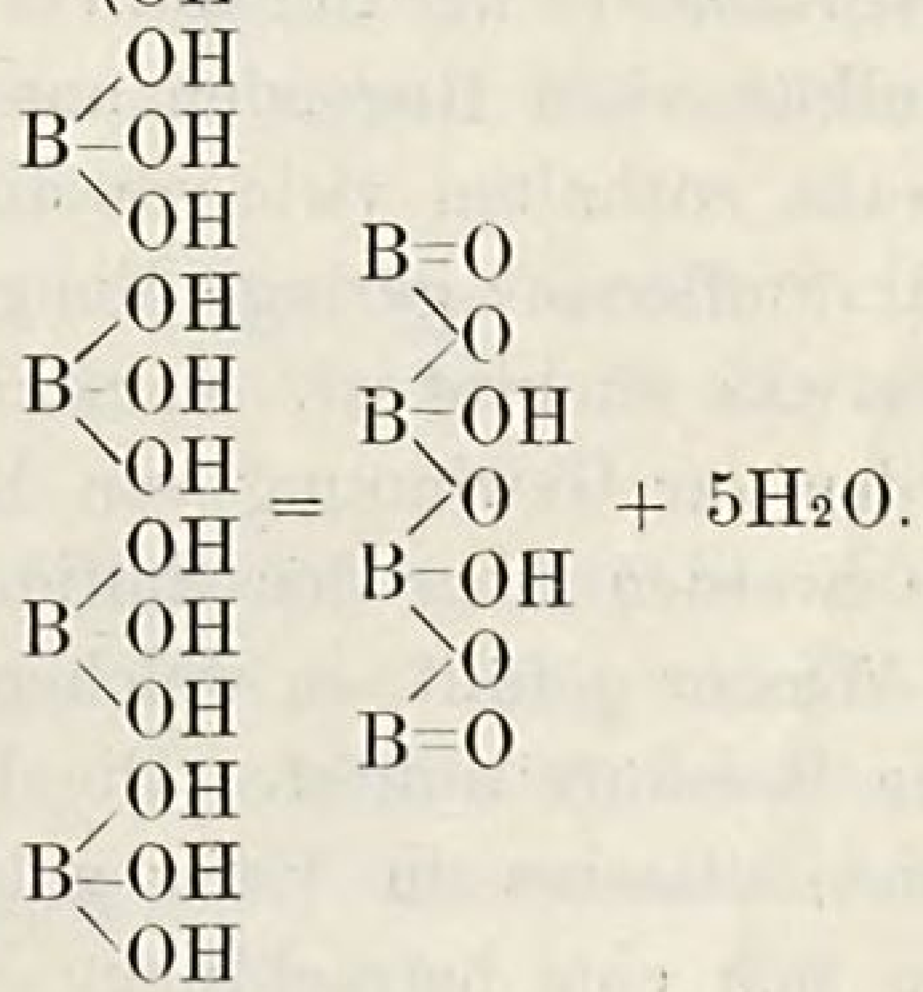
Die Borsäure kann auch aus Borax dargestellt werden, indem man eine konzentrierte heisse Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure versetzt:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4B(OH)_3.$$

Wenn die Lösung genügend konzentriert ist, so scheidet sich der Borax beim Erkalten aus.

Borsäure ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der Lösung in Krystallen aus. Auch in Alkohol ist sie löslich und diese Lösung brennt mit einer charakteristischen grünen Flamme. Wenn die Orthoborsäure auf 100⁰ erhitzt wird, so verliert sie ein Molekül Wasser und verwandelt sich in *Metaborsäure*, HBO_2. Bei 160⁰ bildet sich *Tetraborsäure*, $H_2B_4O_7$, und bei noch höherer Temperatur verwandelt sich diese in Bortrioxyd oder Borsäureanhydrid, B_2O_3. Diese Verwandlungen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$B\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = B\begin{cases}O\\OH\end{cases} + H_2O;$$



Die beständigsten Salze sind die Tetraborate und die Metaborate. Borax ist das Natriumsalz der Tetraborsäure, $Na_2B_4O_7$. Die Salze der Orthoborsäure sind unbeständig. Mit Wasser behandelt zerfallen sie in freie Borsäure und Metaborate oder Tetraborate.

Ebenso wie sich Boroxyd mit Wasser zu Borsäure vereinigt, so vereinigt es sich mit Metalloxyden, wenn es mit denselben erhitzt wird, zu Boraten. Wenn Borax mit Metalloxyden behandelt wird, so entstehen Doppelborate, die sich von der normalen Borsäure ableiten. Die Reaktion mit Kupferoxyd z. B. ist wahrscheinlich die folgende:

$$Na_2B_4O_7 + 2CuO = 2CuNaBO_3 + B_2O_3$$
$$\text{und } B_2O_3 + 3CuO = Cu_3(BO_3)_2.$$

Viele dieser Salze sind gefärbt. Man benutzt daher die Einwirkung von Metallverbindungen auf Bortrioxyd und auf Borax, um aus der Farbe der entstehenden Masse einen Schluss auf die Zusammensetzung der Verbindungen zu ziehen. Zu demselben Zweck benutzt man, wie man sich erinnern wird, auch das Natriummetaphosphat. Dasselbe bildet mit Metalloxyden Salze der Phosphorsäure.

Die meiste Borsäure, welche in Toskana gewonnen wird, dient zur Darstellung von Borax, der eine ausgedehnte Anwendung findet.

Salze des Bors. — Obwohl die charakteristischsten Verbindungen des Bors diejenigen sind, in denen es die Rolle eines säurebildenden Elementes spielt, bildet es doch auch einige Verbindungen, in denen es die Rolle eines basenbildenden Elementes spielt. So bildet das Trioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure eine Verbindung, welche wie es scheint, Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, ist, in welcher ein Wasserstoffatom durch die Gruppe BO ersetzt ist. Diese an die Antimonylverbindungen und die Bismutylverbindungen erinnernde Verbindung hat die Zusammensetzung $(BO)HS_2O_7$. Wenn ferner konzentrierte Phosphorsäure auf krystallisierte Borsäure einwirkt, so entsteht *Borphosphat*, BPO_4. Diese Verbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Konzentrierte Säuren zersetzen sie z. B. nicht. Das Bor bildet auch ein Salz, welches eine ähnliche Zusammensetzung wie der Brechweinstein hat. Dieses ist, wie früher gezeigt wurde, wahrscheinlich Antimonylkaliumtartrat, $C_4H_4O_6\begin{cases}SbO\\K\end{cases}$. Die entsprechende Verbindung des Bors ist das Salz von der Formel $C_4H_4O_6\begin{cases}BO\\K\end{cases}$, welches als Borylkaliumtartrat bezeichnet werden kann.

Bornitrid, Borstickstoff, BN. — Diese Verbindung wurde bereits bei der Beschreibung der Darstellung des Bors erwähnt. Man erhält sie leicht durch Erhitzen eines Gemisches von entwässertem Borax und Ammoniumchlorid. Der Borstickstoff ist ein weisses Pulver, welches in Wasser unlöslich und durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet ist. Bei Rotglut wird er durch Wasserdampf in Ammoniak und Borsäure zerlegt:

$$2BN + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 2NH_3.$$

NEUNZEHNTES KAPITEL.

Kohlenstoff und die einfacheren Verbindungen desselben mit Wasserstoff und mit Chlor.

Einleitung. — Der Kohlenstoff steht zu Familie IV in ähnlicher Beziehung wie der Stickstoff, der Sauerstoff und das Fluor zu den Familien V, VI und VII. Gegen Wasserstoff, ebenso gegen Chlor und gegen Sauerstoff ist der Kohlenstoff vierwertig, gegen Sauerstoff auch zweiwertig. In dieser Familie fällt die höchste Sauerstoffvalenz mit der Wasserstoffvalenz zusammen, während, wie wir gesehen haben, in den Familien V, VI und VII die Sauerstoffvalenz höher ist als die Wasserstoffvalenz, und zwar so, dass der Unterschied von Familie V zu Familie VII grösser wird. Während die höheren Sauerstoffverbindungen von Familie IV Säuren bilden, die sich von der normalen Säure $R(OH)_4$ ableiten, haben die niederen Oxyde nicht den Charakter von Säureanhydriden. Die Wasserstoffverbindungen von der allgemeinen Formel MH_4, von denen es nur zwei gibt, die von Kohlenstoff und Silicium, haben weder saure noch basische Eigenschaften. Der Kohlenstoff zeichnet sich durch die grosse Anzahl von Verbindungen aus, die er bildet und die sich sämtlich an eine verhältnismässig geringe Anzahl von Fundamentalverbindungen anschliessen. Auch das Silicium bildet eine grosse Anzahl von Verbindungen, aber von anderer Art als der Kohlenstoff.

Vorkommen des Kohlenstoffs. — Alle dem Pflanzenreich und dem Tierreich entstammenden Substanzen werden

im allgemeinen schwarz, wenn man sie auf hinreichend hohe Temperatur erhitzt, und wenn man sie in der Luft erhitzt, so verbrennen sie zuletzt. Wenn wir die grosse Mannigfaltigkeit von Substanzen betrachten, so erscheint es jedenfalls bemerkenswert, dass sie nahezu alle diese Eigenschaft besitzen. Dieselbe hat ihren Grund darin, *dass fast alle tierischen und pflanzlichen Substanzen das Element Kohlenstoff enthalten.* Wenn diese Substanzen erhitzt werden, so entweichen zunächst die anderen Elemente, welche sie enthalten, in Form verschiedener Verbindungen und der Kohlenstoff bleibt übrig. Wasserstoff und Sauerstoff entweichen als Wasser, Wasserstoff und Stickstoff als Ammoniak. Auch ein grosser Teil des Kohlenstoffs entweicht in Verbindung mit Wasserstoff, mit Wasserstoff und Sauerstoff und mit Stickstoff und Wasserstoff. Schliesslich verbindet sich der Kohlenstoff, wenn er unter Luftzutritt erhitzt wird, mit Sauerstoff zu einem farblosen Gas, er verbrennt. Der Kohlenstoff ist der Grundstoff der organischen Natur. Es gibt kein lebendes Wesen von dem kleinsten mikroskopischen Tierchen bis zum Mammuth, vom Moos bis zum Riesenbaum, von welchem der Kohlenstoff nicht einen Hauptbestandteil bildet. Die Anzahl der Verbindungen, welche er bildet, ist fast unbegrenzt. Man fasst sie häufig unter der Bezeichnung »organische Chemie« zusammen und betrachtet sie getrennt von den Verbindungen der übrigen Elemente. Für diese Trennung lässt sich jedoch kaum ein anderer Grund geltend machen, als die grosse Anzahl der Kohlenstoffverbindungen. Für unseren Zweck wird es genügen, das Element selbst und einige seiner wichtigsten einfachen Verbindungen zu betrachten.

Der Kohlenstoff kommt in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit anderen Elementen vor. Er kommt nicht nur in lebenden Wesen vor, sondern auch in den fossilen Ueberresten derselben, z. B. der Steinkohle. Das Petroleum, dessen Bildung wahrscheinlich mit der Bildung der Stein-

kohlen in Zusammenhang steht, besteht aus einer grossen Anzahl von Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff. Die meisten Pflanzenstoffe enthalten die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Zu den verbreiteteren Pflanzenstoffen gehören z. B. Zucker, Stärkemehl und Cellulose. Die meisten tierischen Substanzen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Zu denselben gehören unter anderem Eiweiss, Fibrin, Kaseïn, u. s. w. Kohlenstoff kommt in der Luft in Form von Kohlendioxyd vor. Ferner kommt er in Form von Salzen der Kohlensäure oder Karbonaten vor. Dieselben sind weit verbreitet und bilden ganze Gebirgszüge. Kalkstein, Marmor und Kreide sind verschiedene Varietäten von Calciumkarbonat.

Im freien Zustand kommt der Kohlenstoff in zwei verschiedenen Formen in der Natur vor: (1) als *Diamant*, und (2) als *Graphit*.

Bevor wir die Thatsachen anführen, aus denen sich ergibt, dass Diamant und Graphit nur Modifikationen eines und desselben Elementes sind und dass sie beide in naher Beziehung zur Holzkohle stehen, wollen wir zunächst die Eigenschaften dieser drei Substanzen einzeln betrachten.

Diamant. — Der Diamant findet sich nur an wenigen Orten auf der Erde, und über die Bedingungen, unter denen er entstanden ist, wissen wir soviel wie nichts. Die berühmtesten Diamantlager befinden sich in Indien, Borneo, Brasilien und Südafrika. Die natürlichen Diamante sind in der Regel mit einer undurchsichtigen Schicht überzogen, die erst entfernt werden muss, um die Schönheit des Diamants hervortreten zu lassen. Die Krystallformen sind zuweilen reguläre Oktaëder, häufig jedoch kompliziertere Formen, deren Flächen nicht selten gekrümmt sind. Der Diamant ist die härteste Substanz, welche man kennt. Wenn er als Schmuckstein dienen soll, so muss er geschnitten und poliert werden. Dabei kommt es hauptsächlich darauf an, durch zweckmäs-

sige Anordnung der Flächen mit Rücksicht auf die Wirkung des Lichtes den Glanz des Diamants möglichst vollkommen zur Geltung zu bringen. Wenn er unter Abschluss der Luft auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt wird, so schwillt er an und verwandelt sich in eine schwarze graphitartige Masse. Diese Umwandlung findet ohne Gewichtsverlust statt. Wird er in Sauerstoff auf eine hohe Temperatur erhitzt, so verbrennt er, und zwar ist das einzige Verbrennungsprodukt Kohlendioxyd. Er ist in allen bekannten Flüssigkeiten unlöslich.

Graphit. — Graphit oder Reissblei findet sich in der Natur in grossen Mengen. Zuweilen krystallisiert er, aber in ganz anderen Formen als der Diamant. Er kann künstlich durch Auflösen von Kohle in geschmolzenem Eisen dargestellt werden. Beim Erkalten scheidet sich die Kohle aus dieser Lösung zum Teil in Form von Graphit aus. Derselbe hat eine grauschwarze Farbe und metallischen Glanz. Er ist sehr weich und gibt auf Papier einen bleigrauen Strich. Er dient zur Anfertigung der sogenannten Bleistifte. Beim Erhitzen unter Abschluss der Luft bleibt er unverändert. Wenn er dagegen in Luft oder in Sauerstoff auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt wird, so verbrennt er zu Kohlendioxyd. Er ist ebenso wie der Diamant in allen bekannten Flüssigkeiten unlöslich.

Amorpher Kohlenstoff. — Alle Formen des Kohlenstoffs mit Ausnahme des Diamants und des Graphits werden unter dem Namen *amorpher Kohlenstoff* zusammengefasst. Der Name bezeichnet weiter nichts, als dass er nicht krystallisiert ist. Die gewöhnlichste Form des amorphen Kohlenstoffs ist die gewöhnliche Holzkohle.

Holzkohle ist diejenige Form des Kohlenstoffs, welche man durch *Verkohlung* von organischen Substanzen, namentlich Holz erhält. Dieser Prozess besteht darin, dass man

Holz erhitzt, ohne dass die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Luft Zutritt hat. Das Holz besteht, wie bereits gesagt wurde, aus den drei Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Einer der Hauptbestandteile aller Holzarten ist die Cellulose oder der Zellstoff. Wenn man ein Stück Holz anzündet, d. h. wenn man es auf diejenige Temperatur erhitzt, bei welcher der Sauerstoff auf dasselbe einzuwirken anfängt, so verbrennt es, wenn die zur Verbrennung erforderliche Luft gegenwärtig ist. Unter gewöhnlichen Umständen sind die chemischen Veränderungen, welche stattfinden, verwickelt, wenn aber dafür gesorgt wird, dass die Verbrennung eine vollständige ist, so wird sämtlicher Kohlenstoff in Kohlendioxyd und sämtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt. Wenn dagegen das Holz entweder unter vollständigem Abschluss der Luft oder unter Zutritt von weniger Luft, als zur vollständigen Verbrennung erforderlich ist, erhitzt wird, so entweicht der Wasserstoff zum Teil in Form von Wasser, zum Teil aber in Form von flüchtigen Produkten, die Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten, z. B. *Holzgeist* oder *Methylalkohol, Holzessig, Aceton*, u. s. w. Der Kohlenstoff bleibt grösstenteils in Form von Holzkohle zurück, da nicht genug Sauerstoff vorhanden ist, um ihn in Kohlendioxyd zu verwandeln. Man bezeichnet diesen Prozess, wenn er in geschlossenen Gefässen vorgenommen wird, als *trockene Destillation*, wohl auch als Verkohlungsprozess. Einfachere Beispiele derartiger Vorgänge haben wir bereits in grösserer Anzahl kennen gelernt. Wenn chemische Verbindungen erhitzt werden, so streben im allgemeinen die Bestandteile sich zu Verbindungen anzuordnen, die bei der höheren Temperatur beständig sind. Sulfite gehen in Sulfate über, Phosphite in Phosphate, Chlorate in Perchlorate, Ammoniumsalze zerfallen in die Säuren und Ammoniak, Ammoniumnitrit zerfällt in Stickstoff und Wasser, Ammoniumnitrat in Stickstoffoxydul und Wasser, primäre Phosphate

verwandeln sich in Metaphosphate, sekundäre Phosphate in Pyrophosphate, u. s. w. Die Kohlenstoffverbindungen sind gegen den Einfluss der Hitze im allgemeinen empfindlicher, als die Verbindungen anderer Elemente und werden sämtlich bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen zersetzt.

Das Gesagte wird die Wirkungsweise eines Kohlenmeilers verständlich machen. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem Haufen Holz, welches so aufgeschichtet ist, dass zwischen den einzelnen Stücken Zwischenräume bleiben. Der Haufen wird mit einem Material bedeckt, welches die Luft nicht leicht durchlässt, z. B. Rasen, Erde oder Kohlenklein. Man lässt in dieser Decke kleine Oeffnungen, damit das Holz, wenn es angezündet ist, langsam weiterbrennt. Die Verkohlung wird zuweilen in gemauerten Oefen ausgeführt, deren Wände mit der erforderlichen Anzahl von kleinen Oeffnungen versehen sind. In dem Meiler finden die oben beschriebenen Vorgänge statt und die flüchtigen Substanzen entweichen in Form eines dicken Rauches. Die Oeffnungen, durch welche die Luft in den Meiler eintritt, werden zur richtigen Zeit geschlossen, um die Verbrennung zu unterbrechen. Das Produkt dieser Operation ist unreiner amorpher Kohlenstoff. Da das Holz stets geringe Mengen unverbrennbarer Substanzen enthält, so sind dieselben Substanzen auch in der Holzkohle enthalten. Wenn man Holz oder Holzkohle verbrennt, so bleiben diese Substanzen als Asche zurück.

Gewöhnliche Holzkohle ist eine schwarze, verhältnismässig weiche Substanz. Sie brennt an der Luft, jedoch muss, wenn die Verbrennung eine lebhafte sein soll, fortwährend für Entfernung der Verbrennungsgase und Zufuhr von frischer Luft gesorgt werden, was durch einen gut ziehenden Schornstein oder einen Blasebalg geschieht. Sie brennt leicht in Sauerstoff. Das Produkt der Verbrennung ist, wenn die Bedingungen günstige sind, Kohlendioxyd, CO_2. Bei der Verbrennung in der Luft bildet sich bei schlechtem Zug noch

ein zweites Verbrennungsprodukt, Kohlenoxyd, CO. Wenn die Holzkohle unter Abschluss der Luft erhitzt wird, so bleibt sie unverändert. Die Kohle ist im allgemeinen in Flüssigkeiten unlöslich. Sie löst sich allerdings in geschmolzenem Eisen. Aus dieser Lösung krystallisiert der Kohlenstoff in Form von Graphit aus.

Koke. — Ausser der Holzkohle gibt es noch andere Formen des amorphen Kohlenstoffs, die für bestimmte Zwecke dargestellt oder bei anderen Prozessen als Nebenprodukt gewonnen werden. Koke ist amorpher Kohlenstoff, der durch Erhitzen von gewöhnlicher Gaskohle unter Abschluss der Luft bereitet wird. Grosse Mengen Koke werden bei der Bereitung des Leuchtgases gewonnen. Koke steht zur Steinkohle in demselben Verhältnis wie die Holzkohle zum Holz.

Lampenschwarz oder *Russ* ist sehr fein verteilte Kohle, die sich an kalten Gegenständen niederschlägt, die man in die Flamme brennender Oele hält. Die Oele bestehen fast ausschliesslich aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Sie verbrennen an der Luft zu Kohlendioxyd und Wasser. Wenn die Flamme auf irgend eine Weise abgekühlt oder wenn der Luftzutritt beschränkt wird, so verbrennt der Kohlenstoff nicht vollständig und die Flamme »russt«. Diese Ausscheidung von Kohlenstoff ist ein ganz ähnlicher Vorgang wie die Ausscheidung von Arsen aus einer Flamme von Arsenwasserstoff, die Ausscheidung von Schwefel aus einer Flamme von Schwefelwasserstoff und die Ausscheidung von Phosphor aus einer Flamme von Phosphorwasserstoff, die stattfindet, wenn die genannten Gase bei ungenügendem Luftzutritt verbrennen. Der aus der Flamme brennender Oele ausgeschiedene Russ besteht zum grössten Teil aus feinen Kohlenteilchen, er enthält jedoch ausserdem etwas unzersetztes Oel. Er dient zur Darstellung von Druckerschwärze. Da der Kohlenstoff nur von sehr wenigen Substanzen angegriffen wird und auch nicht löslich ist, so ist es fast unmöglich, die Farbe

der Druckerschwärze zu zerstören, ohne das bedruckte Material selbst zu vernichten.

Beinschwarz oder *Knochenkohle* ist amorpher Kohlenstoff, der durch Verkohlen von Knochen erhalten wird. Die Knochen bestehen ungefähr zu einem Drittel aus organischer Materie und zu zwei Dritteln aus unverbrennlicher Materie, hauptsächlich Calciumphosphat. Wenn dieselben verkohlt werden, so erleidet die organische Materie die unter Holzkohle kurz beschriebenen Veränderungen, während die unverbrennbaren Bestandteile unverändert bleiben. Da die organische Materie gleichmässig durch die Knochensubstanz verteilt ist, so ist die durch Verkohlen von Knochen bereitete Kohle sehr fein verteilt, aber mit dem Mehrfachen ihres eignen Gewichts mineralischer Materie vermischt. Um die letztere zu entfernen, muss die Knochenkohle mit Salzsäure behandelt und dann gründlich mit Wasser gewaschen werden. Eine sehr wirksame Tierkohle erhält man, wenn man ein Gemisch von Blut und Natriumkarbonat verkohlt, und nachher das letztere durch Waschen mit Wasser entfernt.

Knochenkohle und Holzkohle sind sehr porös und besitzen die Fähigkeit, Gase zu absorbieren. Luft, welche übelriechende Gase enthält, wird in Berührung mit poröser Kohle gereinigt, indem jene Gase von dieser absorbiert werden. Wenn Wasser, welches schädliche Substanzen enthält, mit Kohle behandelt wird, so werden dieselben ganz oder teilweise absorbiert und das Wasser wird verbessert. Man benutzt daher vielfach Kohlenfilter, um das Wasser zu reinigen. Wenn ein solches Filter jedoch wirksam sein soll, so muss es hinreichend gross sein und die Kohle muss von Zeit zu Zeit erneuert werden. In einem kleinen Filter wird die Kohle alsbald durch die schädlichen Bestandteile des Wassers beladen und ein solches Filter kann daher eher verunreinigend als reinigend wirken. Das Absorptionsvermögen der Kohle hängt von der Porosität derselben ab. Der Grad

der Porosität ist bei verschiedenen Arten von Holzkohle verschieden. Kohle von Buchsbaumholz absorbiert das 90-fache ihres eignen Volums Ammoniak, das 35-fache ihres Volums Kohlendioxyd und nahezu das doppelte ihres Volums Wasserstoff. Kohle von Kokosnussholz absorbiert das 172-fache ihres Volums Ammoniak und das 68-fache ihres Volums Kohlendioxyd.

Auch Farbstoffe lassen sich aus Flüssigkeiten dadurch entfernen, dass man sie durch Knochenkohle filtriert. Im grossen macht man von dieser Wirkung der Knochenkohle in der Zuckerraffinerie Gebrauch. Die aus dem Zuckerrohr oder den Zuckerrüben gewonnene Zuckerlösung ist stark gefärbt und wenn man sie sofort eindampfen wollte, so würde der Zucker, welcher sich ausscheidet eine dunkle Farbe haben. Wenn man dagegen die Lösung erst durch Knochenkohlefilter gehen lässt, so wird dieselbe entfärbt und aus der Lösung scheidet sich nun farbloser Zucker aus. Im Laboratorium bedient man sich fortwährend dieses Verfahrens, um Flüssigkeiten zu reinigen. Diese Wirkung der Knochenkohle lässt sich leicht veranschaulichen, indem man eine Lösung von Lackmus oder Indigo mit Knochenkohle versetzt, dieselbe kurze Zeit digeriert und dann durch ein Filter laufen lässt. Man wird bemerken, dass der Farbstoff durch die Kohle zurückgehalten wird.

Holzkohle zerfällt an der Luft oder unter Wasser bei weitem nicht so schnell wie Holz, d. h. sie widersteht der Einwirkung anderer chemischer Substanzen besser als die Stoffe, aus denen das Holz besteht. Diese Verschiedenheit in der Widerstandsfähigkeit zeigt sich deutlich in der Art und Weise, wie Kohle und Holz in der Luft verbrennen. Pfähle, welche unter Wasser in die Erde eingetrieben werden, werden zuweilen verkohlt, um sie vor der Einwirkung fäulniserregender Substanzen zu schützen.

Steinkohle. — Mit diesem Namen werden zahlreiche

Arten von unreinem Kohlenstoff, die in der Natur vorkommen, zusammengefasst. Man könnte, wenn man wollte, eine fast unbegrenzte Anzahl verschiedener Arten Steinkohlen unterscheiden, es genügt jedoch für gewöhnliche Zwecke, *magere* und *fette Steinkohlen* oder *Anthracite* und *bituminöse Kohlen* zu unterscheiden. Substanzen, die sowohl in der Struktur, als in Zusammensetzung dem Holz näher stehen, sind *Lignit* und *Braunkohle*. In einem sehr frühen Stadium der Kohlenbildung befindet sich der *Torf*. Eine genaue Unsuchung aller dieser verschiedenen Substanzen hat zu dem Ergebnis geführt, dass sie sämtlich durch allmähliche Zersetzung von Pflanzenstoffen bei ungenügendem Luftzutritt entstanden sind. Der Prozess hat sich im Laufe langer Zeiträume vollzogen. Zuweilen waren die Substanzen einem grossen Druck ausgesetzt, wie sich aus der Lagerung derselben ergibt. Je weniger der Verkohlungsprozess in diesen Substanzen vorgeschritten ist, desto mehr stimmen sie in ihrer Zusammensetzung mit dem Holz überein. Alle Arten der Kohle enthalten ausser Kohlenstoff noch andere Substanzen. Die fetten Kohlen sind besonders reich an solchen Substanzen. Wenn dieselben erhitzt werden, so geben sie ein Gemisch von Gasen und Dämpfen flüchtiger Flüssigkeiten ab. Die Gase können in den meisten Fällen für Beleuchtungszwecke Verwendung finden und die Flüssigkeiten bilden die unter dem Namen *Steinkohlenteer* bekannte ölige, schwarze Masse, aus welcher eine ganze Anzahl wertvoller Kohlenstoffverbindungen gewonnen wird. Die Gase lässt man, um ihnen gewisse Verunreinigungen zu entziehen, durch Wasser streichen. Das Wasser absorbiert viel Ammoniak und bildet, wie bereits erwähnt wurde, das Hauptmaterial für die Gewinnung des Ammoniaks.

Diamant, Graphit und Kohle sind verschiedene Formen des Elements Kohlenstoff. — Wir haben gesehen,

dass der Sauerstoff in zwei verschiedenen Formen, gewöhnlicher Sauerstoff und Ozon, vorkommt. Sauerstoff lässt sich in Ozon und Ozon in Sauerstoff verwandeln, ohne dass sich das Gewicht ändert, und die Verbindungen, welche durch Vereinigung anderer Elemente mit Ozon entstehen, sind identisch mit denjenigen, die durch Vereinigung dieser Elemente mit Sauerstoff entstehen. Ebenso gibt es verschiedene Abarten des Schwefels, von denen zwei in verschiedenen Formen krystallisieren. Ferner gibt es drei oder vier verschiedene Modifikationen des Phosphors, die sich in sehr auffallender Weise voneinander unterscheiden. Die Verschiedenheit zwischen Sauerstoff und Ozon wird, wie man sich erinnern wird, durch die Annahme erklärt, dass das Molekül des ersteren aus zwei Atomen besteht, das Molekül des letzteren dagegen aus drei Atomen, die sich im unbeständigen Gleichgewicht befinden. Diese Erklärung stützt sich auf die Thatsache, dass die beiden Gase verschiedenes spezifisches Gewicht haben. Für das abweichende Verhalten der verschiedenen Arten des Schwefels und des Phosphors ist bis jetzt noch keine genügende Erklärung gegeben worden. Vermutlich ist es durch die Art und Weise bedingt, in welcher die Atome zu Molekülen und die Moleküle zu Massen vereinigt sind. Der Kohlenstoff kommt, wie wir gesehen haben, in drei verschiedenen Formen vor. Es ist schwer zu begreifen, dass die schwarze poröse Kohle, der matte, graue, weiche Graphit chemisch identisch mit dem harten, durchsichtigen, glänzenden Diamant sind. Und doch ist dies unzweifelhaft der Fall, wie sich durch ein sehr einfaches Experiment beweisen lässt. Jede dieser Substanzen verbrennt in Sauerstoff zu Kohlendioxyd. Die Zusammensetzung des Kohlendioxyds ist aber bekannt. Wenn daher das Gewicht des Kohlendioxyds bekannt ist, welches bei einem Experiment gebildet wird, so ist das Gewicht des Kohlenstoffs, der in ihm enthalten ist, ebenfalls bekannt. Wenn 1 g reine Kohle verbrannt wird,

so entstehen $3^2/_3$ g Kohlendioxyd, und in dieser Menge Kohlendioxyd ist also genau ein Gramm Kohlenstoff enthalten. Wenn ferner 1 g Graphit verbrannt wird, so erhält man dieselbe Menge Kohlendioxyd ($3^2/_3$ g) wie bei der Verbrennung der Kohle, und dasselbe gilt vom Diamant. Hieraus folgt, dass Kohle, Graphit und Diamant alle drei nur aus demselben Element Kohlenstoff bestehen. Wodurch die Verschiedenheit dieser drei Substanzen bewirkt wird, ist nicht bekannt, wahrscheinlich wie bei Phosphor und Schwefel, durch die verschiedenartige Anordnung der Atome im Molekül und der Moleküle in den Massen.

Trotz der auffallenden Verschiedenheit im Ansehen und in den physikalischen Eigenschaften haben die drei Formen des Kohlenstoffs, wie wir gesehen haben, doch auch einige Eigenschaften gemeinsam. Sie sind unlöslich in allen bekannten Flüssigkeiten. Sie sind geschmacklos, geruchlos und unschmelzbar. Wenn sie unter Abschluss der Luft erhitzt werden, so bleiben sie unverändert. Nur bei sehr hoher Temperatur schwellen Diamant und Graphit an und verwandeln sich in eine koksartige Masse. Bei dieser Umwandlung hören die Substanzen infolge einer neuen unregelmässigen Anordnung der Moleküle auf, krystallinisch zu sein oder sie werden amorph.

Chemisches Verhalten des Kohlenstoffs. — Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Kohlenstoff ein inaktives Element. Er erleidet durch Berührung mit anderen Elementen keine Veränderung. Er verbindet sich mit keinem derselben, wenn nicht die Temperatur erhöht wird. Bei höherer Temperatur verbindet er sich dagegen mit einigen derselben, namentlich Sauerstoff, sehr leicht. Unter geeigneten Bedingungen verbindet er sich auch mit Stickstoff, mit Wasserstoff, mit Schwefel und einigen anderen Elementen. Er verbindet sich nicht nur mit freiem Sauerstoff, sondern auch

mit Sauerstoff, der mit anderen Elementen verbunden ist, indem er denselben diesen Verbindungen entzieht. Die direkte Vereinigung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff lernten wir bereits in der Verbrennung der Kohle in Sauerstoff kennen. Der Vorgang ist allgemein bekannt, weil er in jedem Kohlenfeuer stattfindet. Dass das Verbrennungsprodukt Kohlendioxyd ist, lässt sich durch Einleiten des Gases in Kalkwasser oder Barytwasser zeigen, wodurch unlösliches Calciumkarbonat oder Bariumkarbonat ausgeschieden wird. Der Grund, weshalb zu diesem Versuch Kalkwasser oder Barytwasser benutzt wird, ist der, dass eine unlösliche Verbindung entsteht, die man sehen kann und die man von der Flüssigkeit trennen und untersuchen kann. Es findet dabei die folgende Reaktion statt:

$Ca(OH)_2$	+	CO_2	=	$CaCO_3$	+	H_2O;		
Calcium-hydroxyd		Kohlen-dioxyd		Calcium-karbonat				
$Ba(OH)_2$	+	CO_2	=	$BaCO_3$	+	H_2O.		
Barium-hydroxyd		Kohlen-dioxyd		Barium-karbonat				

Kein anderes häufiger vorkommendes Gas wirkt in der angegebenen Weise auf diese Lösungen ein. Wenn man daher unter gewöhnlichen Umständen ein Gas in Kalkwasser einleitet und es entsteht eine unlösliche Verbindung, so können wir schliessen, dass das Gas Kohlendioxyd ist.

Die sauerstoffentziehende Wirkung, welche der Kohlenstoff auf Oxyde ausübt, lässt sich in verschiedener Weise zeigen. Wenn man z. B. gepulvertes Kupferoxyd, CuO, mit gepulverter Holzkohle vermischt und das Gemisch in einem Rohr erhitzt, so entweicht Kohlendioxyd, welches sich in der angegebenen Weise entdecken lässt. Wenn die Substanzen im richtigen Verhältnis gemischt werden, so entweicht die Kohle vollständig in Form von Kohlendioxyd und Kupfer bleibt zurück:

$$2CuO + C = 2Cu + CO_2.$$

Auch Arsentrioxyd, As_2O_3, gibt seinen Sauerstoff leicht an

Kohle ab. Dies Verhalten bietet ein ausgezeichnetes Mittel, die Substanz zu entdecken. Bringt man eine geringe Menge derselben auf den Boden eines Glasrohrs, bedeckt dieselbe mit einem kleinen Stückchen Holzkohle und erhitzt das Glasrohr, so sublimiert das Arsentrioxyd und der Dampf desselben kommt mit der glühenden Kohle in Berührung. Diese entzieht dem Oxyd den Sauerstoff und das Arsen, welches ebenfalls flüchtig ist, setzt sich oberhalb der Kohle in Gestalt eines glänzenden Spiegels an der Glaswand ab. Die Reaktion wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2As_2O_3 + 3C = 4As + 3CO_2.$$

Die Entziehung von Sauerstoff aus einer Verbindung bezeichnet man, wie schon früher gesagt wurde, als *Reduktion*. Man nennt daher den Kohlenstoff ein Reduktionsmittel. Es ist dasjenige Reduktionsmittel, welches in der Industrie am meisten Anwendung findet. Es dient hauptsächlich zur Ausscheidung der Metalle aus ihren Erzen. Das Eisen kommt z. B. in der Natur nicht im freien Zustand, sondern mit anderen Elementen, namentlich mit Sauerstoff verbunden vor. Um das Metall zu gewinnen, muss das Erz reduziert werden, mit anderen Worten, es muss demselben der Sauerstoff entzogen werden. Dies wird ohne Ausnahme dadurch bewirkt, dass man das Erz mit irgend einer Form von Kohle, Koke oder Holzkohle, erhitzt.

Die Elemente Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff sind Gase und die Verbindungen der drei ersten mit Wasserstoff sind ebenfalls Gase oder lassen sich in Dampf verwandeln. Es ist daher verhältnismässig leicht zu ermitteln, in welchen Verhältnissen die Volume der Gase, welche sich mit einander vereinigen, unter sich und zu dem Volum der entstehenden Verbindung stehen, und es ist gezeigt worden, dass diese Verhältnisse einfache sind. Der Kohlenstoff dagegen ist weder im gasförmigen, noch im flüssigen Zustand bekannt. Von einer Bestimmung der Volumverhältnisse, nach

denen sich der Kohlenstoff mit anderen Elementen verbindet, kann daher selbstverständlich nicht die Rede sein.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe. Bedingungen, unter denen sie entstehen. — Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff ist nicht leicht auszuführen. Wenn die Kohlenspitzen, zwischen denen man vermittelst einer kräftigen Batterie den sogenannten elektrischen Flammenbogen erzeugt, von einer Atmosphäre von Wasserstoff umgeben sind, so entsteht eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, das sogenannte Acetylen, C_2H_2. Wenn organische Substanzen unter Abschluss der Luft, z. B. unter Wasser, zerfallen, so werden die Kohlenstoffverbindungen zu dem sogenannten Sumpfgas oder Methan, CH_4, reduziert, ebenso wie die Stickstoffverbindungen zu Ammoniak reduziert werden. Die Verbindungen, aus denen das Petroleum besteht, sind Kohlenwasserstoffe, die wahrscheinlich durch Zersetzung organischer Substanzen unter Abschluss der Luft entstanden sind. Endlich, wenn Holz oder Steinkohle erhitzt wird, so entstehen Kohlenwasserstoffe und deshalb enthält das Leuchtgas derartige Verbindungen.

Anzahl der Kohlenwasserstoffe. — Die Anzahl der Kohlenwasserstoffe ist sehr gross und es werden fortwährend noch neue dargestellt. Dass sich der Kohlenstoff durch die grosse Anzahl seiner Verbindungen auszeichnet, wurde bereits erwähnt. Die einfachsten dieser Verbindungen sind die Kohlenwasserstoffe. Man kennt etwa zweihundert Kohlenwasserstoffe. Die meisten derselben stehen jedoch glücklicherweise in sehr einfachen Beziehungen zu einander und daher ist trotz ihrer grossen Anzahl und Mannigfaltigkeit das Studium derselben nicht so schwierig, als es auf den ersten Blick erscheinen könnte.

Petroleum ist eine ölige Flüssigkeit, die an manchen

Orten der Erde in grossen Mengen vorkommt. Die Bildung desselben steht wahrscheinlich mit der Entstehung der Steinkohlen in einem gewissen Zusammenhang. In der Erde enthält es sowohl Gase als Flüssigkeiten. Wenn es an die Luft kommt, so gibt es die Gase und die bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Flüssigkeiten ab. Es entweichen verschiedene Verbindungen in Gasform und die zurückbleibende Flüssigkeit enthält ebenfalls eine grosse Anzahl verschiedener Verbindungen. Die Zusammensetzung des einfachsten dieser Gase entspricht der Formel CH_4, die des nächsten der Formel C_2H_6, die der beiden folgenden beziehungsweise den Formeln C_3H_8 und C_4H_{10}. Die Flüssigkeit enthält Kohlenwasserstoffe von den Formeln C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{18}, u. s. w. Man wird bemerken, dass diese Verbindungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in einer sehr einfachen Beziehung zu einander stehen, die noch deutlicher hervortritt, wenn man sie in folgender Weise zu einer Reihe zusammenstellt:

CH_4, Methan oder Sumpfgas;
C_2H_6, Aethan;
C_3H_8, Propan;
C_4H_{10}, Butan;
C_5H_{12}, Pentan;
C_6H_{14}, Hexan;
C_7H_{16}, Heptan;
C_8H_{18}, Octan.

Homologie. Homologe Reihen. — In dieser Reihe unterscheidet sich das erste Glied vom zweiten, ebenso das zweite Glied vom dritten, das dritte vom vierten, überhaupt jedes beliebige Glied vom nächstfolgenden um CH_2. Man bezeichnet diese Beziehung als *Homologie* und eine Reihe derartiger Glieder eine *homologe Reihe.* Kohlenstoff unterscheidet sich von allen anderen Elementen durch seine Fähigkeit, homologe Reihen zu bilden. Andere Elemente bilden

ähnliche Reihen, doch ist die Homologie nicht von derselben Art wie bei den Kohlenstoffverbindungen. So bilden z. B. die Chlorsäuren, ebenso die Säuren des Schwefels und des Stickstoffs homologe Reihen, in denen der Unterschied zweier auf einander folgender Glieder durch ein Atom Sauerstoff dargestellt wird:

$HClO$	H_2SO_2	HNO
$HClO_2$	H_2SO_3	HNO_2
$HClO_3$	H_2SO_4	HNO_3.
$HClO_4$		

Diese Reihen sind jedoch viel weniger ausgedehnt als die homologen Reihen der Kohlenstoffverbindungen.

Ursache der Homologie bei den Kohlenstoffverbindungen. — Die Erklärung der bei den Kohlenstoffverbindungen beobachteten Homologie stützt sich auf die Annahme, dass der Kohlenstoff vierwertig ist, und dass die Atome des Kohlenstoffs die Fähigkeit haben, sich unter einander zu sogenannten Ketten zu verbinden. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zeigt sich in den Verbindungen CH_4, CCl_4, $CHCl_3$, CO_2, u. s. w. Wenn Sumpfgas, CH_4, mit Chlor behandelt wird, so ist das erste Produkt der Einwirkung Chlormethan CH_3Cl, welches als Sumpfgas zu betrachten ist, in dessen Molekül ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Die Struktur dieser Verbindung wird durch die Formel

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H—C—Cl \\ | \\ H \end{array}$$

ausgedrückt, wenn die Struktur des Sumpfgases durch die Formel

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H—C—H \\ | \\ H \end{array}$$

ausgedrückt wird. Wenn ferner Chlormethan mit Natrium behandelt wird, so vereinigt sich

das Chlor mit dem Natrium und es entsteht ausser Natriumchlorid eine Verbindung von der Formel C_2H_6:

$$2CH_3Cl + 2Na = C_2H_6 + 2NaCl.$$

Indem der Verbindung das Chlor entzogen wird, vereinigen sich die Reste von der Zusammensetzung CH_3 paarweise zu der Verbindung C_2H_6, dem zweiten Glied der angeführten homologen Reihe. Dieser Vorgang wird am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass sich die Kohlenstoffatome mit den Affinitäten vereinigen, die durch den Austritt des Chlors frei werden. Die Reste, welche nach dem Austritt des Chlors vorhanden sind, lassen sich durch die Formel $\begin{array}{c} H \\ | \\ H—C— \\ | \\ H \end{array}$ bezeichnen. Wenn sich zwei von diesen Resten vereinigen so entsteht eine Verbindung, deren Struktur durch die Formel $\begin{array}{c} H\;\;H \\ |\;\;\;| \\ H—C—C—H \\ |\;\;\;| \\ H\;\;H \end{array}$ angegeben wird. In ähnlicher Weise lässt sich der Zusammenhang zwischen zwei beliebigen anderen Gliedern der Reihe erklären, und diese Erklärung steht mit einer grossen Anzahl von Thatsachen vollkommen in Einklang.

Andere Reihen von Kohlenwasserstoffen. — Ausser der angeführten Reihe, die man nach dem ersten Glied derselben die *Sumpfgasreihe* nennt, gibt es noch andere homologe Reihen von Kohlenwasserstoffen. Eine dieser Reihen beginnt mit Aethylen oder ölbildendem Gas, C_2H_4. Die drei ersten Glieder dieser Reihe sind

Aethylen, C_2H_4;
Propylen, C_3H_6;
Butylen, C_4H_8.

Eine andere Reihe beginnt mit Acetylen, C_2H_2:

Acetylen, C_2H_2;
Allylen, C_3H_4.

Die Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Steinkohlenteer gewonnen werden, bilden eine homologe Reihe, die mit Benzol, C_6H_6, anfängt:

Benzol, C_6H_6;
Toluol, C_7H_8;
Xylol, C_8H_{10}.

Die Beziehungen zwischen diesen Kohlenwasserstoffen und denjenigen der Sumpfgasreihe sind sehr eingehend untersucht und hinreichend aufgeklärt worden. Wir können jedoch hier auf diesen Gegenstand nicht näher eingehen. Es sollen nur mit wenigen Worten die Beziehungen angedeutet werden, in denen, wie man annimmt, die Glieder der Aethylenreihe und der Acetylenreihe zu den Gliedern der Sumpfgasreihe stehen. Man nimmt an, dass die beiden Kohlenstoffatome im Aethylen in einer anderen Weise verbunden sind als im Aethan. Wenn man auch nicht weiss, worin dieser Zustand eigentlich besteht, so nimmt man an, dass er ähnlich wie in dem Molekül einer Verbindung ist, die, wie z. B. Calciumoxyd, aus zwei zweiwertigen Atomen besteht. Man bezeichnet diesen Zustand als doppelte Bindung und drückt ihn in den Formeln durch einen doppelten Verbindungsstrich aus, $Ca{=}O$, $H_2C{=}CH_2$. Verbindungen von dieser Art haben die Fähigkeit, sich mit weiteren Atomen zu verbinden. Wenn z. B. Aethylen mit Chlor behandelt wird, so nimmt es zwei Atome Chlor auf und geht in Dichloräthan, $C_2H_4Cl_2$, über. Hierbei wird die doppelte Bindung aufgehoben und in der neuen Verbindung ist derselbe Zustand vorhanden wie im Aethan. Ebenso wird das Calciumoxyd, $Ca{=}O$, durch Behandlung mit Wasser in das Hydroxyd verwandelt, in denen der Zustand der doppelten Bindung nicht mehr vorhanden ist:

$$\begin{array}{ccccc} Ca & & OH & & Ca{-}OH; \\ \| & + & | & = & | \\ O & & H & & OH \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & & Cl & & CH_2Cl \\ \| & + & | & = & | \\ CH_2 & & Cl & & CH_2Cl. \end{array}$$

Aehnliche Gründe haben zu der Annahme geführt, dass im Acetylen, C_2H_2, die Kohlenstoffatome in einer anderen Weise vereinigt sind, als im Sumpfgas und im Aethylen. Man nimmt an, dass in dieser Verbindung ein ähnlicher Zustand existiert wie in der Verbindung zweier dreiwertiger Atome, z. B. Borstickstoff, $B{\equiv}N$, der sogenannte Zustand der dreifachen Bindung oder dreifachen Verkettung. Man drückt diese Annahme durch die Formel $HC{\equiv}CH$ aus. Eine Verbindung, in welcher dieser Zustand existiert, hat die Fähigkeit, vier einwertige Atome aufzunehmen, wodurch die Verbindung, wie man zu sagen pflegt, gesättigt wird. Acetylen z. B. kann vier Atome Chlor oder zwei Atome Wasserstoff und zwei Atome Chlor aufnehmen. Im ersteren Falle entsteht Tetrachloräthan, im letzteren Dichloräthan:

$$HC{\equiv}CH + 4Cl = Cl_2HC{-}CHCl_2 (C_2H_2Cl_4);$$
$$HC{\equiv}CH + 2HCl = ClH_2C{-}CH_2Cl (C_2H_4Cl_2).$$

Sumpfgas, Methan, Grubengas, CH_4. — Das Sumpfgas kommt im Petroleum vor. Wenn dieses an die Erdoberfläche kommt, so entweicht infolge des verminderten Druckes das Sumpfgas aus demselben. Es bildet sich, wie der Name sagt, in Sümpfen, und zwar als Produkt eines Reduktionsprozesses. Die Pflanzenstoffe bestehen im wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Wenn sich dieselben an der Luft, wo der Sauerstoff freien Zutritt hat, zersetzen, so sind die Endprodukte der Zersetzung Kohlendioxyd und Wasser. Wenn dagegen die Zersetzung ohne Luftzutritt, z. B. unter Wasser stattfindet, so entsteht als Reduktionsprodukt Sumpfgas. Künstlich lässt sich das Gas

darstellen, indem man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer leitet. Der Schwefel beider Verbindungen vereinigt sich mit dem Kupfer und der Kohlenstoff vereinigt sich mit dem Wasserstoff zu Sumpfgas:

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Das Gas kommt auch in Kohlenbergwerken vor, wo es mit Luft gemischt die sogenannten *schlagenden Wetter* bildet und nicht selten zu Grubenexplosionen Veranlassung gibt. Künstlich stellt man es am bequemsten durch Erhitzen eines Gemisches von Natriumacetat mit Aetzkalk dar. Der Vorgang ist am leichtesten zu verstehen, wenn man ihn als eine Zersetzung der Essigsäure betrachtet. Dieselbe hat die Formel $C_2H_4O_2$. Wenn die freie Säure erhitzt wird, so siedet sie, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wenn sie aber in ein Salz verwandelt und in Gegenwart einer Base erhitzt wird, so zerfällt sie in Sumpfgas und Kohlendioxyd:

$$C_2H_4O_2 = CH_4 + CO_2.$$

Das Kohlendioxyd entweicht nicht, sondern bildet mit der Base ein Karbonat.

Sumpfgas ist ein farbloses, geschmackloses und geruchloses Gas. Es ist in Wasser wenig löslich und verbrennt zu Kohlendioxyd und Wasser. Ein Gemisch von Sumpfgas und Luft explodiert, wenn es mit einer Flamme oder mit einem Funken in Berührung kommt. Dies ist eine der Ursachen der Explosionen, die häufig in Kohlenbergwerken vorkommen. Zur Verhütung derselben dient die von Sir Humphry Davy erfundene sogenannte *Sicherheitslampe*. Die Konstruktion derselben soll später bei Besprechung der Flamme erklärt werden.

Aethylen, ölbildendes Gas, C_2H_4. — Dieser Kohlenwasserstoff entsteht, wenn man ein Gemisch von gewöhnlichem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Es findet die folgende Reaktion statt:

$$C_2H_6O = H_2O + C_2H_4.$$
Alkohol. Aethylen.

Aethylen ist ein farbloses Gas, welches sich zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Es brennt mit leuchtender Flamme und bildet mit Sauerstoff ein explosives Gemisch.

Acetylen, C_2H_2. — Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich, wie bereits erwähnt wurde, im elektrischen Flammenbogen direkt zu Acetylen. Es entsteht auch, wenn die Flamme eines Bunsen'schen Brenners „zurückschlägt" und unten im Rohr bei ungenügendem Luftzutritt weiterbrennt. Es hat einen unangenehmen Geruch und brennt mit leuchtender russender Flamme.

Einfachere Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Gliedern der Chlorgruppe. — Bei der Einwirkung von Chlor auf einen Kohlenwasserstoff wird gewöhnlich ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor ersetzt. Bei der Einwirkung von Sumpfgas z. B. finden die folgenden Reaktionen statt:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl;$$
$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl;$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 = CHCl_3 + HCl;$$
$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl.$$

Die vier Produkte sind *Monochlormethan*, *Dichlormethan*, *Trichlormethan* und *Tetrachlormethan* oder *Kohlentetrachlorid*. Alle diese Verbindungen können durch Behandlung mit nascierendem Wasserstoff wieder in Sumpfgas zurückverwandelt werden. Die Thatsache, dass der Wasserstoff des Sumpfgas in vier Stufen ersetzt werden kann, wobei jedesmal der vierte Teil desselben ersetzt wird, bildet einen Beweis für die Richtigkeit der durch die Formel CH_4 ausgedrückten Ansicht, dass nämlich das Molekül des Sumpfgases vier Atome Wasserstoff enthält. Die wichtigste der Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entstehen, ist das Tri-

chlormethan oder *Chloroform*. Dasselbe lässt sich zwar durch Behandlung von Sumpfgas mit Chlor darstellen, man erhält es jedoch bequemer in anderer Weise, z. B. durch Behandlung von Alkohol oder Aceton mit Chlorkalk. Ohne ein eingehendes Studium der Beziehungen zwischen verschiedenen Klassen von Kohlenstoffverbindungen lassen sich jedoch diese Reaktionen nicht erklären, weshalb sie besser im Zusammenhang mit jenen Beziehungen in der sogenannten organischen Chemie behandelt werden. Es gibt auch ein dem Chloroform entsprechendes *Bromoform*, $CHBr_3$, und *Jodoform* CHJ_3.

ZWANZIGSTES KAPITEL.

Einfachere Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Allgemeines. — Das Endprodukt der Oxydation des Kohlenstoffs ist Kohlendioxyd und das Endprodukt der Reduktion Sumpfgas. Zwischen diesen beiden Grenzen gibt es aber eine Anzahl interessanter Zwischenglieder, ebenso wie es zwischen dem Schwefelwasserstoff und der Schwefelsäure, zwischen dem Ammoniak und der Salpetersäure und zwischen dem Phosphin und der Phosphorsäure eine Anzahl von Zwischengliedern gibt. In den erwähnten Fällen werden, wie wir gesehen haben, durch die Oxydation zwei verschiedene Wirkungen hervorgebracht: (1) Da die Valenz von Chlor, Schwefel, Stickstoff und Phosphor gegen Sauerstoff höher ist; als gegen Wasserstoff, so tritt der aufgenommene Sauerstoff mit dem betreffenden Element (nicht mit dem Wasserstoff) in Verbindung; (2) die Wasserstoffatome werden der Reihe nach in Hydroxyl verwandelt. Da die Valenz des Kohlenstoffs gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff gleich gross ist, so findet bei den Kohlenstoffverbindungen nur der letztere Vorgang statt.

Beziehungen zwischen den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff. — Um die Beziehungen zwischen den einfacheren Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff zu verstehen, ist es zweckmässig, die Oxydation des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks, des Phosphins und des Methans zu vergleichen.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks geht, wie es scheint, in der durch die folgenden Formeln ausgedrückten Weise vor sich:

$$S\left\{\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right., \quad O_2S\left\{\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right., \quad O_2S\left\{\begin{array}{l}OH\\H\end{array}\right., \quad O_2S\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.;$$

Schwefel-wasserstoff.	unbekannt.	Schweflige Säure.	Schwefelsäure.

$$N\left\{\begin{array}{l}H\\H,\\H\end{array}\right. \quad N\left\{\begin{array}{l}OH\\H\ ,\\H\end{array}\right. \quad N\left\{\begin{array}{l}OH\\OH,\\H\end{array}\right. \quad N\left\{\begin{array}{l}OH\\OH,\\OH\end{array}\right. \quad ON\left\{\begin{array}{l}OH\\OH.\\OH\end{array}\right.$$

Ammoniak. Hydroxylamin. Zerfallen in Wasser und untersalpetrige Säure. salpetrige Säure. Salpetersäure.

Die drei letzten Produkte zerfallen in Wasser und untersalpetrige Säure, beziehungsweise salpetrige Säure und Salpetersäure. Die Verwandlung des ersten dieser drei Produkte in untersalpetrige Säure scheint kein sehr einfacher Vorgang zu sein. Dagegen findet die Verwandlung der beiden anderen in salpetrige Säure, beziehungsweise Salpetersäure in der gewöhnlichen Weise statt (s. S. 309—313).

Es ist möglich, dass bei der Oxydation des Ammoniaks zunächst dieselben Vorgänge stattfinden wie bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs, so dass zuerst der Stickstoff gesättigt wird. Diese Vorgänge würden durch die folgenden Formeln auszudrücken sein:

$$N\left\{\begin{array}{l}H\\H,\\H\end{array}\right. \quad ON\left\{\begin{array}{l}H\\H,\\H\end{array}\right. \quad ON\left\{\begin{array}{l}OH\\H\ ,\\H\end{array}\right. \quad ON\left\{\begin{array}{l}OH\\OH,\\H\end{array}\right. \quad ON\left\{\begin{array}{l}OH\\OH.\\OH\end{array}\right.$$

Wenn die salpetrige Säure durch das Zerfallen der Verbindung $ON\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\H\end{array}\right.$ entstände, so würde die Struktur derselben wahrscheinlich der Formel $N\left\{\begin{array}{l}O\\O\\H\end{array}\right.$ oder O_2NH entsprechen,

d. h. der Wasserstoff würde mit dem Stickstoff, aber nicht dem Sauerstoff verbunden sein. Einige Thatsachen scheinen darauf hinzudeuten, dass diese Ansicht richtig ist. Diese Veränderungen lassen sich bei den Stickstoffverbindungen nicht gut verfolgen, so dass die Ansicht über die Struktur derselben zu einem nicht geringen Teil auf Spekulation beruht. Bei den Phosphorverbindungen dagegen haben wir einen besseren Einblick in diese Verhältnisse. Hier werden die Oxydationsvorgänge wahrscheinlich durch die folgenden Formeln richtig ausgedrückt:

$P\left\{\begin{matrix}H\\H,\\H\end{matrix}\right.$	$OP\left\{\begin{matrix}H\\H,\\H\end{matrix}\right.$	$OP\left\{\begin{matrix}OH\\H\ ,\\H\end{matrix}\right.$	$OP\left\{\begin{matrix}OH\\OH,\\H\end{matrix}\right.$	$OP\left\{\begin{matrix}OH\\OH.\\OH\end{matrix}\right.$
Phosphin.	unbekannt.	Unterphosphorige Säure.	Phosphorige Säure.	Phosphorsäure.

Die Vorgänge bei Oxydation des Methans sind, wie es scheint, diesen vollkommen analog. Die Verbindungen, deren Existenz denkbar ist, sind die folgenden:

$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.,$	$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\OH\end{matrix}\right.,$	$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\OH\\OH\end{matrix}\right.,$	$C\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.,$	$C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH.\\OH\\OH\end{matrix}\right.$
1	2	3	4	5

Bei denjenigen von diesen Verbindungen, welche zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthalten, macht sich jedoch das Bestreben, in zwei Bestandteile, von denen der eine Wasser ist, zu zerfallen, in demselben Grade geltend wie bei den Stickstoffverbindungen. Daher existieren die Verbindungen 3, 4 und 5 nicht im freien Zustand, sondern sie zerfallen in folgender Weise:

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\OH\\OH\end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix}H\\H\\O\end{matrix}\right. + H_2O;$$

$$C\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right. + H_2O;$$

$$C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Die Produkte, welche wirklich entstehen, sind daher die folgenden:

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right., \quad C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\OH\end{matrix}\right., \quad C\left\{\begin{matrix}H\\H\\O\end{matrix}\right., \quad C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right., \quad C\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right..$$

Methan	Methyl-alkohol	Formaldehyd	Ameisen-säure	Kohlen-dioxyd.

Man sollte erwarten, dass durch Oxydation der Ameisensäure ein Produkt von der Formel $C\left\{\begin{matrix}OH\\O\\OH\end{matrix}\right.$ entsteht. Salze dieser Säure sind zwar bekannt, aber nicht die Säure selbst. Es ist die gewöhnliche Kohlensäure, die in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt.

Aus diesen Betrachtungen erkennt man, dass es immer ein und derselbe Oxydationsprozess ist, durch den die niedrigsten Reduktionsprodukte der Elemente nach und nach in die höchsten Oxydationsprodukte übergehen.

Die Zwischenprodukte unter den Kohlenstoffverbindungen sind besonders eingehend untersucht worden. Sie sind Vertreter ganzer Klassen von Verbindungen, die unter den Derivaten anderer Elemente nicht vorkommen. Die Zwischenprodukte unter den Verbindungen des Schwefels und des Phosphors sind sämtlich Säuren. Unter den entsprechenden Stickstoffverbindungen ist eine, das Hydroxylamin, eine Base, die übrigen sind Säuren. Das erste Oxydationsprodukt des

Sumpfgases, der *Methylalkohol*, $CH_3.OH$, ist etwas basisch, aber in mancher Hinsicht doch von den gewöhnlichen Basen verschieden. Er ist der einfachste Vertreter einer grossen Klasse von Verbindungen des Kohlenstoffs, der sogenannten *Alkohole*, von denen der gewöhnliche Alkohol, Spiritus oder Weingeist das bekannteste Beispiel ist. Das nächste Produkt, der *Formaldehyd*, dessen Struktur durch die Formel $C\left\{\begin{matrix}H\\H\\O\end{matrix}\right.$ oder $H_2C=O$ ausgedrückt wird, ist der einfachste Vertreter einer anderen grossen Klasse von Verbindungen des Kohlenstoffs, der sogenannten *Aldehyde*. Die Aldehyde sind weder Säuren, noch Basen, aber sie werden leicht durch Oxydation in Säuren und durch Reduktion in Basen verwandelt. Das dritte Oxydationsprodukt, dessen Konstitution der Formel $C\left\{\begin{matrix}H\\OH\\O\end{matrix}\right.$ oder $\begin{matrix}&&H\\&&|\\O&=&C\\&&|\\&&OH\end{matrix}$ entspricht, die *Ameisensäure*, ist der einfachste Vertreter einer weiteren Klasse von Verbindungen des Kohlenstoffs, der sogenannten *organischen Säuren*. Wir können indessen diesen Gegenstand hier nicht näher verfolgen. Die erwähnten Beziehungen werden in der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen ausführlicher behandelt. Hier werden wir uns nur mit den einfachsten der Kohlenstoffverbindungen etwas eingehender beschäftigen.

Kohlendioxyd, CO_2. — Die wichtigste Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff ist das Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid, CO_2, häufig auch Kohlensäure genannt. Bei Besprechung der Luft wurde bereits erwähnt, dass das Kohlendioxyd stets in geringer Menge (3 Teile in 10.000) in der Luft enthalten ist. In manchen Gegenden, namentlich in der Nähe von Vulkanen, strömt es aus der Erde.

Manche Mineralwasser, z. B. die von Pyrmont, Selters und Saratoga, enthalten es in grosser Menge. In geringer Menge ist es in jedem natürlichen Wasser enthalten. In Verbindung mit Basen kommt es in ungeheuren Mengen vor, namentlich in Form von Calciumkarbonat, $CaCO_3$, von welchem gewöhnlicher Kalkstein, Kreide, Marmor und Kalkspat Abarten sind. Dolomit, der ganze Gebirgszüge bildet und namentlich in den Alpen häufig vorkommt, ist eine Verbindung von Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$.

Kohlendioxyd wird fortwährend durch verschiedene natürliche Vorgänge erzeugt. Durch die Atmung der Tiere wird fortwährend Kohlendioxyd erzeugt und der Luft zugeführt. Dass die ausgeatmete Luft Kohlendioxyd enthält, lässt sich leicht zeigen, indem man sie in Kalkwasser einbläst. Es entsteht ein Niederschlag von Calciumkarbonat.

Dass durch die Verbrennung von Kohle und Holz Kohlendioxyd erzeugt wird, ist bereits früher gezeigt worden. In ähnlicher Weise lässt sich zeigen, dass sich das Gas bildet, wenn irgend eine der gewöhnlichen brennbaren Substanzen verbrennt. Von unseren Feuern, von unseren Lungen sowie von den Lungen aller Tiere wird fortwährend Kohlendioxyd abgegeben. Auch bei der Verwesung von Tier- und Pflanzenstoffen bildet sich Kohlendioxyd, welches dann ebenfalls grösstenteils in die Luft übergeht. Auch bei der Alkoholgärung und einigen anderen ähnlichen Prozessen bildet sich Kohlendioxyd. Alle Fruchtsäfte enthalten Zucker. Wenn die reifen Früchte auf die Erde fallen und hier verwesen, so verwandelt sich der Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd. Es gibt also, wie man sieht, eine ganze Reihe von Vorgängen, durch welche Kohlendioxyd erzeugt wird, und es ist daher nicht zu verwundern, dass das Gas überall in der Luft vorhanden ist.

Darstellung. — Man erhält reines Kohlendioxyd am leich-

testen durch Einwirkung einer Säure auf ein Salz der Kohlensäure, ein sogenanntes Karbonat. Bei der Zersetzung eines Karbonats durch eine andere Säure findet genau derselbe Vorgang statt wie bei der Bildung der Salpetersäure aus einem Nitrat, der Salzsäure aus einem Chlorid und namentlich der Bildung von Stickstofftrioxyd aus einem Nitrit und von Schwefeldioxyd aus einem Sulfid. In allen diesen Fällen sind die Produkte flüchtig und daher werden die Salze durch Einwirkung einer nicht flüchtigen Säure zersetzt. Die salpetrige Säure und die schweflige Säure zerfallen dabei in Wasser und das Anhydrid:

$$\begin{cases} 2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2; \\ 2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O. \end{cases}$$

$$\begin{cases} Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3; \\ H_2SO_3 = SO_2 + H_2O. \end{cases}$$

$$\begin{cases} Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2CO_3; \\ H_2CO_3 = CO_2 + H_2O. \end{cases}$$

Jede Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist, zersetzt die Karbonate und bewirkt die Entwickelung von Kohlendioxyd. Die Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Natriumkarbonat wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O;$$

$$Na_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Man benutzt zur Darstellung von Kohlendioxyd im Laboratorium gewöhnlich Calciumkarbonat in Form von Marmor oder Kreide und Salzsäure:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Man benutzt zur Darstellung des Kohlendioxyds denselben Apparat, der zur Darstellung des Wasserstoffs dient. Man kann das Gas über Wasser auffangen. Da es aber beträchtlich schwerer als Luft ist, so kann man auch Gefässe sehr bequem durch Verdrängung der Luft mit dem Gas füllen, indem man dasselbe von oben in die Gefässe einleitet.

Eigenschaften. — Kohlendioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Durch starke Abkühlung und starken Druck lässt es sich jedoch in eine Flüssigkeit verwandeln. Flüssiges Kohlendioxyd wird jetzt im grossen dargestellt und zum Feuerlöschen sowie zur Bereitung kohlensäurehaltiger Getränke benutzt. Wenn die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt wird, so verdampft sie ausserordentlich schnell und dabei sinkt die Temperatur so bedeutend, dass ein Teil der Flüssigkeit zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Das Gas hat einen schwach sauren Geschmack und Geruch. Es ist nicht brennbar, unterhält auch die Verbrennung nicht, das erstere aus demselben Grunde wie das Wasser, weil nämlich die Verbindung bereits soviel Sauerstoff enthält, als überhaupt in derselben enthalten sein kann. Dass es die Verbrennung nicht unterhält, ist übrigens nur relativ richtig. Das Kohlendioxyd gibt zwar nicht leicht Sauerstoff ab, aber an einige Substanzen gibt es denselben doch ab und einige brennen in dem Gas. Das Metall Kalium z. B., welches, wie wir gesehen haben, das Wasser zersetzt, zersetzt auch das Kohlendioxyd, wenn es auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, und wenn der Prozess einmal angefangen hat, schreitet er unter bedeutender Wärme- und Lichtentwickelung weiter fort. Das spezifische Gewicht des Kohlendioxyds ist 1.529, das Gas ist also bedeutend schwerer als Luft. Ein Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.977 g. In Wasser ist es löslich, und zwar löst ein Volum Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr ein Volum Kohlendioxyd. Bei erhöhtem Druck löst es sich, wie alle Gase, in grösserer Menge auf, und wenn der Druck aufgehoben wird, so entweicht das Gas wieder. Das sogenannte Sodawasser ist Wasser, welches unter Druck mit Kohlendioxyd gesättigt worden ist. Dass das Gas entweicht, wenn die Flasche geöffnet wird, ist allgemein bekannt. Den Namen Sodawasser verdankt das Wasser dem Umstand, dass man früher die

Kohlensäure aus Soda, d. h. Natriumkarbonat, oder noch häufiger aus Natriumbikarbonat $NaHCO_3$, entwickelte.

Beziehungen des Kohlendioxyds zur chemischen Energie. — Kohlenstoff hat die Fähigkeit, sich mit Sauerstoff zu verbinden, und bei dieser Verbindung wird eine bestimmte Menge von Wärme entwickelt. Ein Kilogramm Kohlenstoff repräsentiert eine gewisse Menge chemischer Energie, die wir aus demselben zunächst in Form von Hitze gewinnen und dann in andere Formen von Energie, z. B. Bewegung, elektrische Energie, verwandeln können. Wenn ein Kilogramm Kohlenstoff verbrannt ist, so repräsentieren die Verbrennungsprodukte nicht mehr die ursprüngliche Menge Energie. Eine drei bis vier Meter in die Höhe gehobene Wassermenge repräsentiert eine gewisse Menge Energie, die dadurch nutzbar gemacht werden kann, dass man das Wasser auf die Schaufeln eines Wasserrades fallen lässt, durch welches ein Mühlwerk in Bewegung gesetzt wird. Wenn das Wasser herabgefallen ist, so hat es nicht mehr die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, oder es besitzt nichts von der Energie mehr, die es vorher vermöge seiner Lage besass. Wenn es wieder Arbeit leisten soll, so muss es zunächst wieder in die Höhe gehoben werden. Ebenso muss auch das Kohlendioyd erst zerlegt werden, wenn der in ihm enthaltene Kohlenstoff wieder Arbeit leisten soll.

Atmung. — Dass durch die Atmung Kohlendioxyd erzeugt wird, wurde bereits früher erwähnt. Es ist ein Produkt der im tierischen Organismus vor sich gehenden Prozesse. Ebenso wie es die Verbrennung nicht unterhalten kann, kann es auch die Atmung nicht unterhalten. Es ist ebenso wenig giftig wie das Wasser, aber es ist nicht imstande, den für die Atmung erforderlichen Sauerstoff zu liefern und daher können Tiere in demselben nicht leben. Sie sterben ebenso wie beim Ertrinken durch Erstickung. Wenn

die in der Luft enthaltene Menge Kohlendioxyd die normale Menge desselben erheblich übersteigt, so ist dasselbe als ein schädlicher Bestandteil der Luft zu betrachten, weil durch die Anwesenheit desselben die relative Menge des in der eingeatmeten Luft enthaltenen Sauerstoffs vermindert wird. Wird dagegen der Luft reines Kohlendioxyd zugesetzt, so kann die Menge desselben bis auf 5 Prozent steigen, ohne dass es einen störenden Einfluss auf die Atmung ausübt. Es ist bekannt, dass in einem schlecht ventilierten Raum, in welchem viele Personen versammelt sind und Flammen brennen, die Luft in kurzer Zeit verdorben wird, was sich bei den Anwesenden durch Kopfschmerz, Schläfrigkeit u. s. w. bemerkbar macht. Diese Wirkungen werden aber nicht durch das Kohlendioxyd, sondern durch andere Substanzen bewirkt, die bei der Atmung von den Lungen abgegeben werden. Die ausgeatmeten Gase bestehen aus Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf. Ausserdem aber enthält sie eine geringe Menge fein verteilter Substanzen, die Kohlenstoff enthalten und sich in einem Zustand der Zersetzung befinden. Diese Substanzen wirken giftig und sie sind die Hauptursache der unangenehmen Wirkungen der Einatmung von Luft, die durch ausgeatmete Gase verdorben ist. Da gleichzeitig Kohlendioxyd ausgeatmet wird, so ist die Menge dieses Gases der Menge jener schädlichen organischen Substanzen proportional. Wenn man daher die in der Luft enthaltene Menge des Kohlendioxyds bestimmt, so kann man beurteilen, ob dieselbe für die Atmung tauglich ist oder nicht.

Da sich Kohlendioxyd überall bildet, wo eine saure Lösung mit einem Karbonat zusammenkommt, so entsteht dasselbe auch in der Erde und strömt an vielen Orten aus Spalten aus. Es kommt daher häufig in alten Brunnen vor, die längere Zeit nicht benutzt worden sind, und es ist vorgekommen, dass Personen, die zum Zwecke der Ausbesserung in einen solchen Brunnen hinabstiegen, erstickt sind. Das Gas kommt

auch häufig in Kohlenbergwerken vor und wird von den Bergleuten »Schwaden« genannt. Auch wissen die Bergleute sehr wohl, dass nach einer Explosion von »schlagenden Wettern« oder »Feuerschwaden« Gefahr vorhanden ist, in dem sogenannten »Nachschwaden« zu ersticken. Wenn nämlich der Feuerschwaden, d. h. das Sumpfgas mit Luft explodiert, so wird der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und der Wasserstoff zu Wasser oxydiert. Luft, in welcher eine brennende Kerze erlischt, ist für die Atmung untauglich.

Bedeutung des Kohlendioxyds für das Leben der Pflanzen und Tiere. — Das Kohlendioxyd spielt in der Natur eine ausserordentlich wichtige und interessante Rolle. Der in den lebenden Wesen enthaltene Kohlenstoff wird von denselben in Form von Kohlendioxyd aufgenommen und geht auch im allgemeinen nach dem Tode wieder in diese Form über. Alle lebenden Wesen enthalten Kohlenstoff als wesentlichen Bestandteil. Woher kommt dieser Kohlenstoff? Die Tiere fressen entweder die Produkte des Pflanzenlebens oder andere Tiere, die sich selbst von Pflanzenstoffen ernähren. Die Nahrung der Tiere stammt also direkt oder indirekt aus den Pflanzen. Die Pflanzen selbst nehmen den Kohlenstoff in Form von Kohlendioxyd aus der Luft auf. Sie haben die Fähigkeit, dieses Gas unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zu zersetzen, und sie bauen dann mit Hilfe des aus dieser Verbindung stammenden Kohlenstoffs die komplizierten Kohlenstoffverbindungen auf, aus denen ihre Gewebe bestehen. Viele von diesen Verbindungen bilden geeignete Nahrungsmittel für Tiere, d. h. sie haben eine solche Zusammensetzung, dass sie durch die im tierischen Körper wirkenden Kräfte in tierische Gewebe verwandelt oder oxydiert und so zur Erhaltung der Temperatur des Körpers benutzt werden können. Derjenige Teil der Nahrung, welcher im Körper oxydiert wird, spielt dieselbe Rolle wie das Brennmaterial im Ofen. Sie wird unter Ent-

wickelung von Wärme verbrannt, wobei der Kohlenstoff in Kohlendioxyd verwandelt und durch die Lungen ausgeatmet wird. Aus dem Feuer und aus den lebenden Wesen kehrt der Kohlenstoff in Form von Kohlendioxyd in die Luft zurück, um aus dieser wieder in die Pflanzen überzugehen. Sobald der Lebensprozess in den Tieren und Pflanzen aufhört, beginnt sofort die Zersetzung derselben, und das Ergebnis derselben ist unter gewöhnlichen Umständen die Verwandlung des Kohlenstoffs in Kohlendioxyd.

Aufgespeicherte Energie in Pflanzen. — Unter dem Einfluss des Lebensprozesses und des Sonnenlichtes wird daher fortwährend Kohlendioxyd in Kohlenstoffverbindungen verwandelt, die in den Pflanzen aufgespeichert werden. Diese Verbindungen sind brennbar und können daher Wärme erzeugen. Viele derselben können den Tieren zur Nahrung dienen, wodurch sie unter dem Einfluss des Lebensprozesses der Tiere in andere Formen verwandelt werden. Die Pflanzen und Tiere sind daher, solange sie leben, gewissermassen Energiemagazine. Nach dem Tode aber geben die Kohlenstoffverbindungen in Kohlendioxyd über und die Energie wird zum Teil in Wärme verwandelt und so, wie man zu sagen pflegt, dissipiert. Die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, welche die Kohlenstoffverbindungen der Pflanzen und Tiere besitzen, entspringt aus der Wärme der Sonne. Ein Teil dieser Wärme wird dazu verbraucht, eine gewisse Menge von Kohlendioxyd zu zersetzen und die in den Pflanzen enthaltenen Verbindungen aufzubauen. Wenn diese Verbindungen verbrannt werden, so geben sie die Wärme wieder ab, die bei der Bildung derselben während des Wachsens der Pflanzen verbraucht wurde. Diese Verbindungen besitzen, wie man sagt, chemische Energie. Dieselbe ist aus Wärme entstanden und kann wieder in Wärme zurückverwandelt werden. Auf der Umwandlung der Energie der Sonnenwärme in chemische

Energie beruht alles Leben. Wie die Sonne durch ihre Einwirkung auf grosse Wassermassen und auf die Luft die Bewegungen des Wassers erzeugt, die für den Zustand der Erde von so grosser Bedeutung ist, so erzeugt auch die Wirkung der Sonnenstrahlen auf Kohlendioxyd unter dem Einfluss eines so feinen und unerklärlichen Mechanismus wie das Pflanzenblatt, diejenigen Veränderungen in den Kohlenstoffverbindungen, welche mit dem wunderbaren Prozess des Lebens untrennbar verbunden sind.

Kohlensäure und Karbonate. — Die Lösung von Kohlendioxyd in Wasser besitzt eine schwach saure Reaktion. Diese Lösung wirkt auf Basen ein und bildet Salze. Das auf diese Weise entstehende Natriumsalz hat die Formel Na_2CO_3, das Kaliumsalz die Formel K_2CO_3, u. s. w. Die Salze leiten sich offenbar von einer Säure H_2CO_3, der sogenannten Kohlensäure ab. Wahrscheinlich ist diese Säure in der Lösung von Kohlendioxyd in Wasser enthalten, allein sie ist so unbeständig, dass sie in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt:

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O.$$

Die Bildung eines Salzes durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine Base findet in folgender Weise statt:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O;$$
$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Die Säure selbst würde in folgender Weise mit den Basen Salze bilden:

$$2KOH + H_2CO_3 = K_2CO_3 + 2H_2O;$$
$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 = CaCO_3 + 2H_2O.$$

Kohlendioxyd wirkt aber auf Lösungen von Basen genau in derselben Weise ein wie Schwefeldioxyd. Die Einwirkung des letzteren auf Kaliumhydroxyd und Calciumhydroxyd wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$2KOH + SO_2 = K_2SO_3 + H_2O;$$
$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + H_2O.$$

Die entstehenden Verbindungen sind Sulfite oder Salze der schwefligen Säure.

Die Kohlensäure ist wie die schweflige Säure zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen, die *primären* und die *sekundären* oder die *sauren* und die *normalen* Salze. Die allgemeine Formel der primären oder sauren Salze ist $HMCO_3$, die der sekundären oder normalen Salze M_2CO_3. Beispiele der ersteren sind $HKCO_3$, $HNaCO_3$, $CaH_2(CO_3)_2$, Beispiele der letzteren K_2CO_3, Na_2CO_3, $CaCO_3$, $BaCO_3$, u. s. w. Die Kohlensäure bildet auch leicht basische Salze, z. B. basisches Kupferkarbonat. Neutrales Kupferkarbonat muss man sich entstanden denken durch Einwirkung von einem Molekül der zweibasischen Kohlensäure auf ein Molekül des zweisäurigen Kupferhydroxyds, $Cu(OH)_2$:

$$OC\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\rangle Cu = OC\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Cu + 2H_2O.$$

Eins der einfachsten basischen Karbonate des Kupfers ist dasjenige, welches durch Einwirkung zweier Moleküle Kupferhydroxyd auf ein Molekül Kohlensäure entsteht:

$$OC\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}(HO)Cu(OH)\\(HO)Cu(OH)\end{matrix} = OC\left\langle\begin{matrix}OCuOH\\OCuOH\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Ein basisches Salz von noch komplizierterer Zusammensetzung bildet die Kohlensäure mit dem Magnesium. Seine Konstitution wird durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$\begin{matrix}CO\langle^{OMgOH} \\ CO\rangle O_2Mg \\ CO\rangle O_2Mg \\ CO\langle_{OMgOH.}\end{matrix}$$

Es gibt einige Salze, die sich von einer Pyrokohlensäure, d. h. von einer Kohlensäure ableiten, die durch den Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen der gewöhnlichen Säure entsteht:

$$2CO\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = H_2C_2O_5 + H_2O.$$

Ein derartiges Salz entsteht durch Austritt von Wasser aus dem primären Natriumsalz:

$$2HNaCO_3 = Na_2C_2O_5 + H_2O.$$

Salze der normalen Kohlensäure, $C(OH)_4$, sind nicht bekannt, doch gibt es einige den Salzen analog zusammengesetzte Verbindungen, die Derivate dieser normalen Säure sind. Die sekundären oder normalen Salze, welche die Kohlensäure mit den stark basischen Metallen Kalium und Natrium bildet, werden durch Hitze nicht zersetzt, während alle anderen Kabonate je nach der Stärke der Base mehr oder weniger leicht durch Hitze zersetzt werden. Wenn z. B. Calciumkarbonat erhitzt wird, so verliert es Kohlendioxyd und geht in Calciumoxyd (gebrannten Kalk, Aetzkalk) über:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Kohlenoxyd, CO. — Wenn eine kohlenstoffhaltige Substanz bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt, wenn z. B. der Zug in einem Ofen nicht stark genug ist, um die Verbrennungsprodukte zu entfernen und frische Luft zuzuführen, so ist die Oxydation des Kohlenstoffs keine vollständige und das Verbrennungsprodukt ist nicht Kohlendioxyd, sondern Kohlenmonoxyd oder Kohlenoxyd, CO. Diese Verbindung lässt sich auch darstellen, indem man dem Kohlendioxyd Sauerstoff entzieht. Wenn man das Dioxyd über glühende Kohle leitet, so findet die folgende Reaktion statt:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Diese Bildung des Gases kann man in jedem mit Steinkohlen geheizten Ofen beobachten, namentlich wenn in demselben eine möglichst hohe Schicht von Kohlen brennt. Unten, wo die Luft durch den Rost eintritt, verbrennt die Kohle zu Kohlendioxyd. Wenn dieses durch die glühenden Kohlen emporsteigt, so wird es zu Kohlenoxyd reduziert, welches dann bei genügendem Luftzutritt an der Oberfläche der Kohlen sich wieder mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd vereinigt oder ver-

brennt, und zwar mit einer charakteristischen blauen Flamme. Wenn dagegen die zur Verbrennung erforderliche Luft abgehalten wird, so findet die Oxydation des Kohlenoxyds nicht statt.

Kohlenoxyd entsteht auch, wenn Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet wird, durch folgende Reaktion:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Dies ist die Reaktion, vermittelst deren man das sogenannte Wassergas darstellt, welches namentlich in den Vereinigten Staaten zur Heizung und Beleuchtung dient. Dasselbe ist im wesentlichen ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Da das Wassergas mit schwach leuchtender Flamme brennt, lässt man es, um es für Beleuchtungszwecke tauglich zu machen, durch einen Ofen strömen, in welchem es sich mit Dämpfen einiger aus dem Petroleum stammender Kohlenwasserstoffe vermischt. Die Hauptreaktion, die Zersetzung des Wassers durch glühende Kohle, wird in grossen mit Anthracit gefüllten Oefen ausgeführt. Man setzt zunächst die Kohle in Brand und erhitzt sie auf eine sehr hohe Temperatur, wobei man die Verbrennungsprodukte entweichen lässt. Wenn sie heiss genug ist, unterbricht man das Zuströmen der Luft und lässt schnell Wasserdampf in den Ofen eintreten. Das Wasser wird dann in der oben angegebenen Weise durch die Kohle zersetzt. Die Massen kühlen sich aber alsbald so stark ab, dass die Reaktion nachlässt. Um sie von neuem zu beleben, lässt man erst wieder eine zeitlang Luft und dann wieder Wasserdampf eintreten, u. s. w.

Am einfachsten erhält man das Kohlenoxyd, indem man Oxalsäure, eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff von der Formel $C_2H_2O_4$, mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Es findet folgende Reaktion statt:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Man erhält auf diese Weise ein Gemisch von Kohlen-

oxyd und Kohlendioxyd. Um dem Gemisch das Dioxyd zu entziehen, leitet man es durch eine Lösung von Natriumhydroxyd. Dieselbe behält das Kohlendioxyd unter Bildung von Natriumkarbonat zurück, während das Kohlenoxyd ungehindert durchgeht.

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geschmackloses, geruchloses, in Wasser unlösliches Gas. Es verbrennt mit blassblauer Flamme zu Kohlendioxyd. Es wirkt eingeatmet ausserordentlich giftig. Das Eintreten desselben in bewohnte Räume muss daher sorgfältig vermieden werden. Man hört nicht selten von Todesfällen, die durch das Einatmen von Gasen herbeigeführt werden, die aus Kohlenöfen entweichen. Das gefährlichste dieser Gase ist das Kohlenoxyd. Dass die Gase, welche sich aus einer mit glimmenden Kohlen gefüllten Pfanne entwickeln, giftig sind, ist bekannt. Dieselben haben nicht selten zur Verübung von Selbstmorden gedient. Der giftige Charakter des Kohlenoxyds ist wiederholt mit Rücksicht auf den Gebrauch des »Wassergases« zur Sprache gebracht worden und hat zu gesetzlichen Bestimmungen über denselben Veranlassung gegeben. Es ist wiederholt die Frage angeregt worden, ob nicht die Fabrikation des Gases ganz zu verbieten sei. Dasselbe ist ohne Zweifel eine gefährliche Substanz und es muss dafür gesorgt werden, dass es nicht in die Luft entweichen kann. Wenn jedoch die nötigen Vorsichtsmassregeln getroffen werden, so ist kein Grund vorhanden, den Gebrauch desselben zu verbieten, obgleich es giftiger ist, als Steinkohlengas.

Bei hoher Temperatur verbindet sich das Kohlenoxyd ausserordentlich leicht mit Sauerstoff und ist daher ein gutes Reduktionsmittel. Bei der Reduktion des Eisens aus seinen Erzen spielt das in dem Hochofen gebildete Kohlenoxyd eine wichtige Rolle. Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet es sich nicht leicht mit Sauerstoff. Es wirkt z. B. nicht auf Ozon ein, selbst wenn es mit demselben etwas über die Tem-

peratur erhitzt wird, bei welcher sich das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. In Berührung mit einigen Substanzen von hohem Sauerstoffgehalt, z. B. Chromsäureanhydrid, CrO_3, und Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, in saurer Lösung nimmt es auch bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff auf. Mit Chlor vereinigt es sich im direkten Sonnenlicht zu dem sogenannten *Karbonylchlorid*, $COCl_2$.

Ameisensäure, H_2CO_2. — Ebenso wie Kohlendioxyd als das Anhydrid der Kohlensäure betrachtet werden kann, kann Kohlenoxyd als das Anhydrid einer Säure von der Formel H_2CO_2 betrachtet werden. Eine Säure von dieser Zusammensetzung ist allerdings bekannt, allein sie entsteht nicht durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasser und auch die Salze derselben entstehen nicht leicht durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Basen. Wenn man es jedoch bei einer verhältnismässig hohen Temperatur über gewisse basische Substanzen, z. B. Kaliumhydroxyd und Calciumhydroxyd, leitet, so findet Einwirkung statt und es entstehen Salze der Säuren. Die Einwirkung auf Kaliumhydroxyd wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CO + KOH = HCO_2K.$$

Obgleich die Ameisensäure zwei Wasserstoffatome im Molekül enthält, ist sie doch nur einbasisch. Diese Thatsache findet in der Struktur der Säure ihre Erklärung. Alle Reaktionen derselben deuten darauf hin, dass nur eins der beiden Wasserstoffatome mit Sauerstoff verbunden ist, während das andere mit dem Kohlenstoff verbunden ist, wie es die Formel

$$\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{HC}}\text{—OH} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases} H \\ O \\ OH \end{cases}$$

ausdrückt. Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor wie in der phosphorigen Säure und der schwefligen Säure. Die Ameisensäure steht zur Kohlensäure in

derselben Beziehung wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure und die phosphorige Säure zur Phosphorsäure:

$$OC\begin{cases}H\\OH\end{cases} \qquad OC\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Ameisensäure — Kohlensäure

$$O_2S\begin{cases}H\\OH\end{cases} \qquad O_2S\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Schweflige Säure — Schwefelsäure

$$OP\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases} \qquad OP\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Phosphorige Säure — Phosphorsäure.

Die Ameisensäure, welche in der Natur in den Ameisen, in Brennesseln u. s. w. vorkommt, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 8.6° erstarrt. Mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:

$$H_2CO_2 = CO + H_2O.$$

Durch Oxydation wird sie in Kohlendioxyd und Wasser verwandelt.

Karbonylchlorid, Kohlenoxychlorid, Phosgen, $COCl_2$. — Diese Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt wurde, wenn Chlor unter dem Einfluss des Sonnenlichtes auf Kohlenoxyd einwirkt. Es entsteht auch, wenn man die beiden Gase durch ein mit Stücken von Tierkohle gefülltes Rohr leitet. Es ist ein farbloses Gas, welches sich leicht zu einer bei 8.2° siedenden Flüssigkeit verdichten lässt. Es findet bei der Darstellung gewisser Farbstoffe Anwendung und wird jetzt zu diesem Zweck im grossen dargestellt.

Dieses Oxychlorid des Kohlenstoffs wird ebenso wie die Oxychloride von Schwefel und von Phosphor durch Wasser zersetzt. Dabei entsteht Chlorwasserstoff und Kohlensäure oder deren Zersetzungsprodukte:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2HCl;$$

$$SO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\ HOH\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2HCl;$$

$$PO\begin{cases}Cl\\ Cl\\ Cl\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\ HOH\\ HOH\end{matrix} = PO\begin{cases}OH\\ OH\\ OH\end{cases} + 3HCl.$$

Während die Chloride des Schwefels und des Phosphors, SCl_2 und PCl_3, sowie auch SCl_4 und PCl_5 durch Wasser leicht zersetzt werden, wird das Kohlentetrachlorid, CCl_4, nicht durch Wasser zersetzt. Andererseits entsteht das Tetrachlorid nicht, wenn die Oxyde des Kohlenstoffs mit Salzsäure behandelt werden. Es wurde, wie man sich erinnern wird, bereits bei anderer Gelegenheit darauf hingewiesen, dass die Chloride der säurebildenden Elemente im allgemeinen leicht durch Wasser unter Bildung der entsprechenden Hydroxyde oder Oxyde zersetzt werden, während die Oxyde und Hydroxyde der basenbildenden Elemente durch Behandlung mit Salzsäure in Chloride verwandelt werden. Der Kohlenstoff steht also gewissermassen auf neutralem Gebiet zwischen beiden Klassen von Elementen. Er bildet sowohl Säuren als Basen, allein der spezifische Charakter dieser Verbindungen tritt nicht so deutlich hervor wie bei den von anderen Elementen gebildeten Säuren und Basen. Dieser neutrale Charakter des Elementes zeigt sich auch in dem Verhalten seines Chlorids gegen Wasser und seiner Oxyde gegen Salzsäure.

EINUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Beleuchtung. Flamme. Lötrohr. Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff und Schwefel.

Einleitung. — Da alle zur Beleuchtung dienenden Substanzen Kohlenstoff enthalten und die betreffenden chemischen Vorgänge hauptsächlich in der Oxydation des Kohlenstoffs dieser Verbindungen bestehen, so ist hier der geeignete Ort, um die bei der Verbrennung stattfindenden chemischen Prozesse, die Beschaffenheit der Flamme und den Gebrauch des Lötrohrs etwas eingehender zu erörtern.

Bei allen gewöhnlichen Beleuchtungsarten wird das Licht durch Flammen erzeugt. Einerlei ob man Leuchtgas, Petroleum oder eine Kerze benutzt, das Licht kommt in allen Fällen von einer Flamme. Im ersten Falle wird das fertige Gas verbrannt, im zweiten wird zunächst das Oel durch den Docht emporgezogen, dann in Gas verwandelt und verbrannt, im dritten Falle endlich wird die feste Substanz, aus welcher die Kerze besteht, erst geschmolzen, dann im Docht emporgezogen, in Gas verwandelt und dann verbrannt. Wir haben es also in allen Fällen mit einem brennenden Gas zu thun und dieses brennende Gas nennen wir eine Flamme.

Leuchtgas. — Das Leuchtgas wird in der Regel dadurch erzeugt, dass man Steinkohlen in geschlossenen Retorten erhitzt. Die Steinkohlen, namentlich die fetten, enthalten, wie bereits erwähnt wurde, Verbindungen von Kohlen-

stoff und Wasserstoff, auch etwas Stickstoff und einige andere Elemente. Wenn diese Kohlen der trockenen Destillation unterworfen werden, so entweicht der Wasserstoff teils im freien Zustand teils mit Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen verbunden. Der Stickstoff entweicht in Form von Ammoniak und der grösste Teil des Kohlenstoffs bleibt in Form von Koke in den Retorten zurück. Die entweichenden Gase werden gereinigt und bilden dann das Leuchtgas. Aus einer Tonne Kohlen erhält man im Durchschnitt 280 Kubikmeter Leuchtgas. Der Wert eines Gases hängt von der Lichtmenge ab, die durch Verbrennung einer bestimmten Menge desselben erzeugt wird. Die Lichtstärke einer Gasflamme wird dadurch gemessen, dass man sie mit der Flamme einer sogenannten Normalkerze vergleicht. Als Normalkerze dient eine Walratkerze, von der unter gewöhnlichen Umständen in einer Stunde 120 Gran (7.776 g) verbrennen. Als Normalbrenner für das Gas dient ein solcher, der in einer Stunde fünf Kubikfuss (141.5 Liter) Gas verzehrt. Die Vergleichung der Lichtstärken beider Flammen geschieht vermittelst eines sogenannten *Photometers*. Die Lichtstärke der Gasflamme wird dann durch die Anzahl von Kerzen ausgedrückt, die dieselbe Menge von Licht ausstrahlen. Wenn z. B. die Stärke einer Gasflamme gleich vierzehn Kerzenflammen ist, so heisst das, dass die Gasflamme vierzehnmal so viel Licht ausstrahlt als die Flamme der Normalkerze, vorausgesetzt, dass die Gasflamme in einer Stunde fünf Kubikfuss Gas verbraucht.

Flammen. — Eine Flamme ist nichts anderes als ein glühendes Gas. Das Glühen wird durch einen chemischen Prozess bewirkt, der gewöhnlich darin besteht, dass sich das Gas mit Sauerstoff vereinigt. Die Wasserstoffflamme ist die Erscheinung, welche die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs begleitet. Da die atmosphärische Luft Sauerstoff enthält, so nennen wir den Wasserstoff das brennbare Gas.

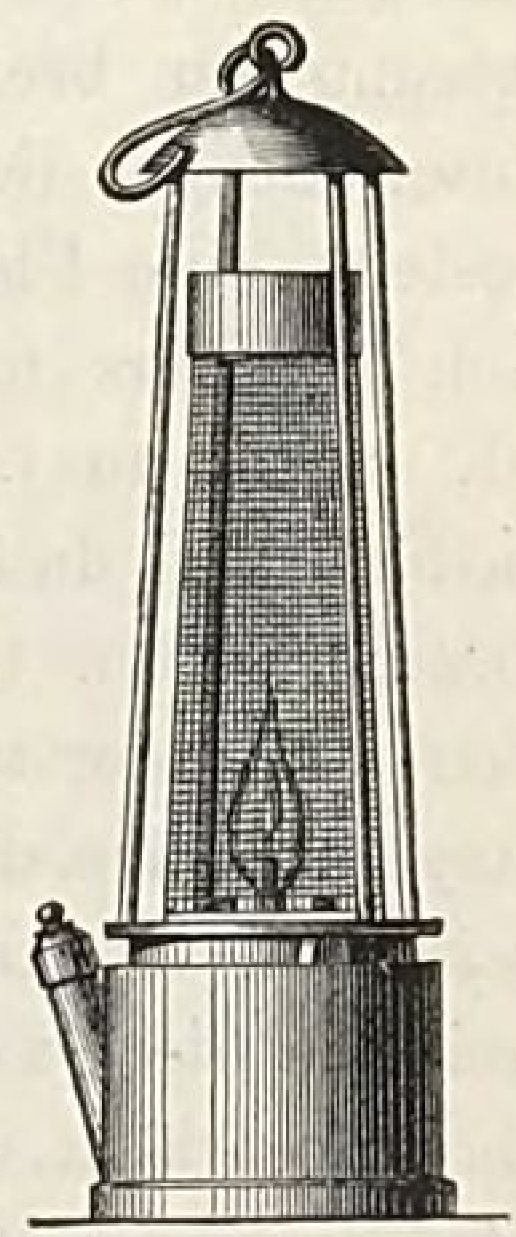
Wären wir von einer Atmosphäre von Wasserstoff umgeben, so würde der Sauerstoff das brennbare Gas sein. Wenn man in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefäss aus einer Spitze Sauerstoff ausströmen lässt, so entzündet sich der Sauerstoff, wenn er etwa durch einen elektrischen Funken, auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird, und brennt im Wasserstoff. Die Ausführung dieses Versuchs erfordert grosse Vorsicht. Derselbe lässt sich übrigens statt mit Wasserstoff mit Leuchtgas ausführen. Ebenso wie das Leuchtgas in einer Atmosphäre von Sauerstoff brennt, brennt auch der Sauerstoff in einer Atmosphäre von Leuchtgas.

Entzündungstemperatur der Gase. — Der Sauerstoff verbindet sich, wie wir wissen, mit vielen anderen Substanzen nur dann, wenn diese Substanzen auf eine gewisse Temperatur erhitzt werden. Dies gilt von Gasen ebenso gut wie von anderen Substanzen. Wenn man einen Strom von Wasserstoff in die Luft oder in Sauerstoff eintreten lässt, so findet keine Einwirkung statt, wenn der Wasserstoff nicht auf seine Entzündungstemperatur erhitzt wird. Sobald dies aber geschieht, entzündet er sich und brennt weiter, weil das brennende Gas das neu hinzuströmende auf die zur Verbrennung erforderliche Temperatur erhitzt. Wenn das Gas auch nur wenig unter diese Temperatur abgekühlt wird, so erlischt die Flamme. Dies lässt sich leicht dadurch zeigen, dass man auf die Flamme eines Bunsen'schen Brenners ein Stück Drahtnetz niedersenkt. Ueber dem Drahtnetz zeigt sich keine Flamme, aber es geht unverbranntes Gas durch dasselbe hindurch. Dasselbe lässt sich durch Annäherung eines brennenden Körpers über dem Drahtnetz entzünden. Bloss dadurch, dass das Gas durch das dünne Drahtnetz hindurchgeht, wird es unter die Verbrennungstemperatur abgekühlt und die Flamme schlägt daher nicht durch das Drahtnetz hindurch. Hält man das Drahtnetz einige Zentimeter über die Oeffnung des Brenners und lässt dann das Gas zuströmen,

so lässt sich dasselbe oberhalb des Drahtnetzes anzünden und die Flamme schlägt, wenn sich das Netz nicht sehr stark erhitzt, nicht nach unten durch dasselbe hindurch.

Sicherheitslampe. — Diese abkühlende Wirkung des Drahtnetzes ist in der bereits erwähnten *Sicherheitslampe* praktisch verwertet. Eine der Gefahren, denen die Arbeiter in den Kohlenbergwerken ausgesetzt sind, bilden die sogenannten schlagenden Wetter, d. h. explosive Gemische von Methan und Luft. Die Explosion kann nur dadurch herbeigeführt werden, dass das Gasgemenge mit einer Flamme in Berührung kommt. Die Sicherheitslampe, durch welche die Explosion der Grubengase verhütet wird, besteht aus einer gewöhnlichen Grubenlampe, deren Flamme von einem Cylinder aus Drahtnetz umgeben ist (s. Fig. 11). Wenn eine solche Lampe in ein explosives Gemisch von Sumpfgas und Luft gebracht wird, so dringt dasselbe in die Lampe ein und kommt mit der Flamme in Berührung. Infolge dessen finden im Innern der Lampe schwache Explosionen statt, allein die Flamme kann nicht durch das Drahtnetz durchschlagen und das Gas ausserhalb des Cylinders auf die Verbrennungstemperatur erhitzen. Eine gefährliche Explosion kann daher nicht eintreten, dagegen machen das Flackern der Flamme und die schwachen Explosionen im Innern der Lampe den Arbeiter darauf aufmerksam, dass er sich in einer gefährlichen Atmosphäre befindet. Immerhin finden trotz des Gebrauches der Sicherheitslampe Explosionen statt. Dieselben werden durch die Anwesenheit von Kohlenstaub sowie durch heftige Luftbewegungen, wie sie durch die Sprengarbeiten erzeugt werden, verursacht. Beides kann es ermög-

Fig. 11.

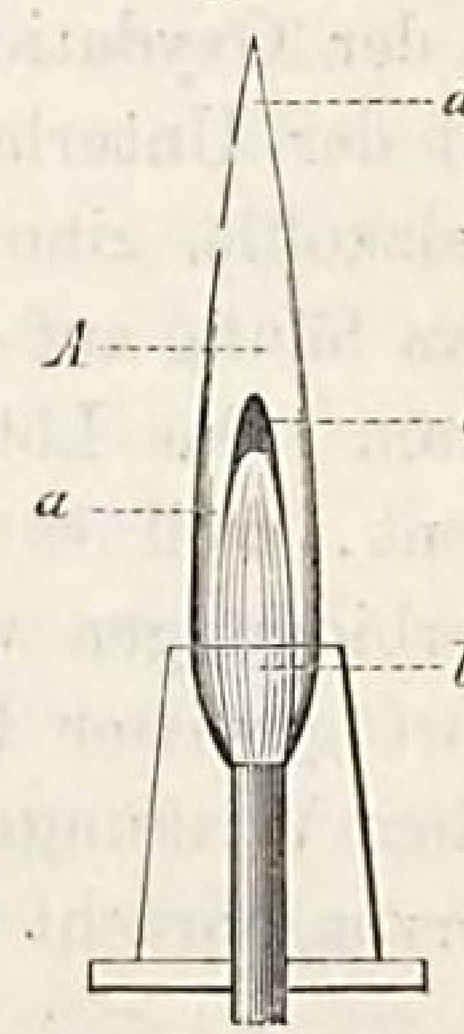


lichen, dass die Flamme ein explosives Gasgemisch auf der Aussenseite des Drahtnetzes entzündet.

Struktur der Flamme. — Die Wasserstoffflamme besteht aus einer dünnen Hülle von brennendem Wasserstoff, die unverbranntes Gas umschliesst und selbst von dem durch die Verbrennung erzeugten Wasserdampf umgeben wird. Die Struktur von anderen Flammen hängt von der Zusammensetzung der brennenden Gase und von den Bedingungen ab, unter denen die Verbrennung stattfindet. Im allgemeinen besteht eine Flamme aus einer äusseren Hülle, in welcher sich das Gas mit Sauerstoff verbindet und die daher heiss ist, sowie aus einem inneren Teil, der unverbranntes Gas enthält und daher verhältnismässig kühl ist. Ein Teil des unverbrannten Gases ist jedoch sehr heiss und es würde sich mit Sauerstoff verbinden, wenn es nicht von einer Hülle umgeben wäre, die es vor dem Luftzutritt schützt. Den äusseren heissen Teil der Flamme nennt man die *Oxydationsflamme*, weil sie die Oxydation von Substanzen, auf welche man sie einwirken lässt, befördert. Der innere heisse Teil der Flamme ist die sogenannte *Reduktionsflamme*. Dieser Teil besteht aus stark erhitzten Substanzen, welche die Fähigkeit haben, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Daher verlieren viele sauerstoffhaltige Körper ihren Sauerstoff, wenn sie in diesen Teil der Flamme eingeführt werden. Der heisseste Teil der Flamme liegt ungefähr in der Mitte. Am stärksten oxydierend wirkt die Spitze der Flamme. Das unverbrannte Gas ist an der Spitze des inneren, nicht leuchtenden Teils des Flamme am heissesten. In der Flamme eines Bunsen'schen Brenners lassen sich die beiden Teile leicht unterscheiden. Der innere dunkle Teil erstrekt sich bis in einige Entfernung von der Oeffnung des Brenners. Wenn man die Oeffnungen am Fuss des Brenners zum Teil schliesst, so wird die Spitze des inneren Teils der Flamme leuchtend. Diese leuchtende Spitze ist derjenige

Teil der Flamme, welcher am stärksten reduzierend wirkt. In Fig. 12 sind die Hauptteile, aus denen die Flamme besteht, bezeichnet. Der mit b bezeichnete Teil ist der innere Kegel von unverbranntem Gas und der mit c bezeichnete Teil ist die stark reduzierend wirkende leuchtende Spitze dieses Teils. A ist die äussere Hülle von brennendem Gas, a der heisseste Teil derselben und d die Stelle, welche am stärksten oxydierend wirkt. Dieser Teil der Flamme ist von einer nicht leuchtenden Hülle umgeben, die aus den Verbrennungsprodukten, Kohlendioxyd und Wasserdampf, besteht. Manche Metalle werden in dem oberen Ende der Flamme oxydiert, weil sie hier in Gegenwart von Sauerstoff stark erhitzt werden, während manche Oxyde ihren Sauerstoff verlieren, wenn sie in die Spitze des inneren Kegels gebracht werden, weil hier die Gase auf eine Temperatur erhitzt sind, bei welcher sie sich leicht mit Sauerstoff verbinden.

Fig. 12.



Lötrohr. — Von der oxydierenden und reduzierenden Wirkung einer Flamme macht man im Laboratorium vielfachen Gebrauch. Um diese Wirkungen zu verstärken, bedient man sich des *Lötrohrs.* Dasselbe ist ein Rohr von geeigneter Form, vermittelst dessen man einen feinen Luftstrahl in eine Flamme hineinblasen kann. Man kann eine Kerzenflamme, eine Weingeistflamme oder eine Gasflamme benutzen. Gewöhnlich benutzt man eine Gasflamme. Durch Regulierung des Luftstroms und geringe Aenderung in der Stellung der Spitze des Lötrohrs in der Flamme gelingt es leicht, eine gute Oxydationsflamme und eine gute Reduktionsflamme zu erhalten. Manche Oxyde werden sehr leicht reduziert, wenn sie in der reduzierenden Lötrohrflamme erhitzt werden, andere

dagegen nicht. Man kann häufig die Zusammensetzung einer Substanz beurteilen, wenn man sie in der Lötrohrflamme erhitzt und ihr Verhalten beobachtet. Manche Metalle werden in der Oxydationsflamme leicht oxydiert. Manche erzeugen auf der Unterlage, auf welcher man sie erhitzt, gewöhnlich Holzkohle, eine dünne Schicht von Oxyden, aus deren Farbe man häufig auf die Anwesenheit gewisser Substanzen schliessen kann. Das Lötrohr ist daher ein sehr wertvolles Instrument, weil es uns in den Stand setzt, in Gemischen oder Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung die Gegenwart gewisser Elemente zu erkennen. Welches die chemischen Wirkungen sind, die durch den Gebrauch des Lötrohrs hervorgebracht werden, ergibt sich aus dem Gesagten.

Ursachen des Leuchtens der Flammen. — Verschiedene Flammen unterscheiden sich hinsichtlich der Stärke ihres Leuchtvermögens ganz bedeutend. Die Wasserstoffflamme z. B. ist zwar sehr heiss, aber sie leuchtet fast gar nicht. Dasselbe gilt von der Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Eine gewöhnliche Gasflamme dagegen und eine Kerzenflamme sind leuchtend. Diese Verhältnisse sind sehr eingehend untersucht worden und man hat gefunden, dass das Leuchten, beziehungsweise Nichtleuchten einer Flamme von verschiedenen Umständen abhängt. Wenn in eine nicht leuchtende Flamme eine feste nicht brennbare Substanz eingeführt wird, so erscheint ein Teil der Wärme als Licht. Dies zeigt sich, wenn man eine Spirale von Platindraht in eine Wasserstoffflamme oder ein Stück Aetzkalk in die nicht leuchtende Knallgasflamme einführt. Auf einer ähnlichen Ursache beruht das Leuchten der gewöhnlichen Gasflammen. Dieselben enthalten stets Teilchen von unverbranntem Kohlenstoff, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man ein Stück Porzellan oder sonst eine feste Substanz in die Flamme hält. Auf derselben setzt sich Russ ab, der haupt-

sächlich aus fein verteiltem Kohlenstoff besteht. In der Flamme werden diese Teilchen zum Glühen, d. h. bis auf die Temperatur erhitzt, bei welcher sie Licht ausstrahlen. Man hat ferner gefunden, dass eine Kerze auf dem Meeresniveau stärker leuchtet, als auf dem Gipfel hoher Berge wie der Mont Blanc, auf welchem wirklich eine derartige Bestimmung ausgeführt worden ist. Dies hat seinen Grund zum Teil in der Verschiedenheit der Dichtigkeit der Gase an beiden Orten. Je dichter das Gas ist, desto lebhafter ist natürlich die Verbrennung, desto grösser die Hitze und desto heller das Licht. Das letztere ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn die Oxydation genügend ist, um alle festen Teilchen in der Flamme zu verbrennen. Wenn man Gase, die mit leuchtender Flamme verbrennen, abkühlt, bevor sie verbrannt werden, so wird die Leuchtkraft vermindert, und umgekehrt können nicht leuchtende Flammen leuchtend gemacht werden, wenn man die Gase erhitzt, bevor sie verbrannt werden. Gase, die mit leuchtender Flamme verbrennen, geben nicht leuchtende Flammen, wenn sie hinreichend mit neutralen Gasen wie Stickstoff und Kohlendioxyd verdünnt werden, die weder brennen, noch die Verbrennung unterhalten.

Bunsen'scher Brenner. — Alles was im vorhergehenden über die Leuchtkraft von Flammen gesagt worden ist, gründet sich auf sorgfältig ausgeführte Versuche, die sich jedoch zum grössten Teil nicht leicht im Laboratorium in befriedigender Weise wiederholen lassen. Eine einfache Vorrichtung, an welcher man die Verwandlung einer leuchtenden Flamme in eine nicht leuchtende und umgekehrt beobachten kann, ist der *Bunsen'sche Brenner*, der in den Laboratorien allgemein in Gebrauch ist. Derselbe besteht aus einem Rohr, welches sich auf einem Fuss erhebt, der durch einen Gummischlauch mit der Gasleitung verbunden ist. Das Gas strömt aus einer kleinen Oeffnung im Fuss aus und steigt

in dem Rohr in die Höhe. An dem unteren Teil des Rohrs sind zwei Löcher angebracht, die durch Drehen eines Ringes mit zwei entsprechenden Oeffnungen geschlossen und geöffnet werden können. Wenn man das Gas einströmen lässt und an der Spitze des Rohrs entzündet, so wird durch die beiden Oeffnungen Luft eingesogen, die sich mit dem Gase vermischt. Infolge dessen wird die Flamme nicht leuchtend. Dreht man den Ring so, dass die Oeffnungen verschlossen werden, so wird die Flamme leuchtend. Die nicht leuchtende Flamme hat vor der leuchtenden den Vorzug, dass sie keinen Russ absetzt und dass sie heisser ist als die leuchtende. Die Flamme des Bunsen'schen Brenners leuchtet deshalb nicht, weil in demselben das Leuchtgas durch den Stickstoff der Luft verdünnt wird und weil die festen Kohlenstoffteilchen auch im Innern der Flamme, in welches der Sauerstoff der Luft Zutritt hat, verbrennen.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff und mit Schwefel.

Cyan, C_2N_2. — Der Kohlenstoff verbindet sich unter gewöhnlichen Umständen nicht direkt mit Stickstoff. Wenn aber die beiden Elemente bei einer sehr hohen Temperatur in Gegenwart von Metallen zusammengebracht werden, so vereinigen sie sich zu sogenannten *Cyaniden*. Wenn z. B. Stickstoff über ein stark erhitztes Gemisch von Kohle und Kaliumkarbonat geleitet wird, so entsteht Kaliumcyanid, KCN. Wenn stickstoffhaltige Kohle, wie z. B. Tierkohle, mit Kaliumkarbonat zusammen erhitzt wird, so wird das Karbonat reduziert und das Kalium vereinigt sich mit Stickstoff und Kohlenstoff zu Kaliumcyanid. Wenn tierische Abfälle, wie Blut, Horn, Klauen, Haare u. dgl. mit Kaliumbarbonat und Eisen zusammen erhitzt werden, so entsteht das sogenannte *Kaliumferrocyanid* oder *gelbe Blutlaugensalz*, $K_4Fe(CN)_6$ +

$3H_2O$. Wenn dieses Salz erhitzt wird, so zerfällt es unter Bildung von Kaliumcyanid:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2.$$

Mit Hilfe des Kaliumsalzes lässt sich leicht das Quecksilbersalz, $Hg(CN)_2$ darstellen. Wenn Quecksilbercyanid erhitzt wird, so zerfällt es in Quecksilber und Cyangas:

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2,$$

ebenso wie Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt:

$$HgO = Hg + O.$$

Das Cyan (κύανος, blau) verdankt seinen Namen dem Umstande, dass verschiedene seiner Verbindungen eine blaue Farbe besitzen. Es ist ein farbloses Gas, welches in Wasser und in Weingeist leicht löslich ist. Es brennt mit purpurroter Flamme und ist *äusserst giftig*. In wässeriger Lösung erleidet es alsbald eine Zersetzung, infolge deren sich eine braune amorphe Masse ausscheidet. Die Lösung enthält Cyanwasserstoffsäure, Oxalsäure, Ammoniak und Kohlendioxyd. Die Hauptursache dieser Zersetzung ist augenscheinlich das Bestreben des Stickstoffs und des Kohlenstoffs die beständigen Verbindungen Ammoniak, beziehungsweise Oxalsäure und Kohlendioxyd zu bilden. Eine der Hauptzersetzungen, die das Cyan mit Wasser erleidet, ist die durch folgende Gleichung ausgedrückte:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} - 4H_2O = \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix} + 2NH_3.$$

Die Verbindung $\begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$ oder $H_2C_2O_4$ ist Oxalsäure. Diese Art der Zersetzung mit Wasser ist charakteristisch für die Cyanverbindungen. Sie besteht, wie man sieht, in der Vereinigung des Stickstoffs mit Wasserstoff zu Ammoniak und der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, HCN. — Diese gewöhnlich mit dem letzteren Namen bezeichnete Säure findet sich in Verbindung mit anderen Substanzen in den bitteren Mandeln, in den Blättern des Kirschlorbeers, u. s. w. Man stellt sie durch Zersetzung von Metallcyaniden durch Salzsäure dar:

$$KCN + HCl = KCl + HCN.$$

Sie ist flüchtig und destilliert über. Man erhält sie ferner durch Behandlung von Chloroform mit Ammoniak:

$$CHCl_3 + NH_3 = HCN + 3HCl.$$

Die entstehende Blausäure und Salzsäure vereinigen sich natürlich mit Ammoniak, so dass die vollständige Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4CN + 3NH_4Cl.$$

Das Produkt NH_4CN ist Ammoniumcyanid.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine flüchtige Flüssigkeit, die bei 26.5° siedet und bei —15° erstarrt. Sie hat einen sehr charakteristischen, an bittere Mandeln erinnernden Geruch. Sie ist *äusserst giftig*. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und eine solche Lösung ist die gewöhnliche Blausäure. Reine Cyanwasserstoffsäure ist sehr unbeständig. Beim Stehen setzt sich eine braune Substanz aus der Lösung ab. Wenn sie mit Alkalien oder Säuren gekocht wird, so verwandelt sie sich in Ameisensäure und Ammoniak. Dies ist ein weiteres Beispiel von dem Bestreben der Cyanverbindungen, in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Ammoniak und Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs zu zerfallen. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C\begin{cases}N\\H\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = C\begin{cases}O\\OH\\H\end{cases} + NH_3.$$

Die Beziehungen zwischen Chloroform, Ameisensäure und Blausäure sind sehr lehrreich. Wenn alle Chloratome des

Chloroforms durch Hydroxyl ersetzt würden, so müsste eine Verbindung von der Formel $C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\H\end{matrix}\right.$ entstehen. Sie zerfällt jedoch in Wasser und Ameisensäure $C\left\{\begin{matrix}O\\OH\\H\end{matrix}\right.$. Wenn die drei Chloratome durch ein Atom Stickstoff ersetzt werden, so entsteht Cyanwasserstoffsäure, und wenn diese in Gegenwart von Wasser zerfällt, so entsteht Ameisensäure. Diese Beziehungen werden durch die folgenden Gleichungen klar werden:

$$C\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}HOH\\HOH\\HOH\end{matrix} = C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\H\end{matrix}\right. + 3HCl;$$

$$C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\H\end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix}O\\OH\\O\end{matrix}\right. + H_2O;$$

$$C\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C\left\{\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right. + 3HCl;$$

$$C\left\{\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = C\left\{\begin{matrix}O\\OH\\H\end{matrix}\right. + NH_3.$$

Cyansäure, $HCNO$. — Die Cyanide werden durch gemässigte Oxydation in Cyanate verwandelt. So erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von Kaliumcyanid und Bleioxyd Kaliumcyanat:

$$KCN + PbO = KCNO + Pb.$$

Die Cyansäure lässt sich aus ihren Salzen nicht abscheiden, da sie in Gegenwart von Wasser sofort unter Bildung von Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt:

$$CONH + H_2O = NH_3 + CO_2.$$

Das Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser, wird aber durch dasselbe unter Bildung von Ammoniak und saurem Kaliumkarbonat zersetzt:

$$CONK + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3.$$

Auch in dieser Zersetzung der Cyansäure und der Cyanate zeigt sich wieder das Bestreben der Cyanverbindungen, in Gegenwart von Wasser zu zerfallen.

Schwefelkohlenstoff, CS_2. — Ebenso wie sich der Kohlenstoff direkt mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbindet, verbindet er sich auch direkt mit Schwefel zu dem Disulfid. Die Verbindung mit Schwefel bildet sich indessen bei weitem nicht so leicht wie die entsprechende Verbindung mit Sauerstoff. Um die Bildung dieser Verbindung zu bewirken, ist eine ausserordentlich hohe Temperatur erforderlich. Die Verbindung wird im grossen dargestellt, indem man Holzkohle in einen aufrechten gusseisernen Cylinder auf eine hohe Temperatur erhitzt und dann Schwefel unten in den Cylinder eintreten lässt. Das Produkt wird in einem System von Röhren verdichtet.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Er siedet bei 46°.5. Im reinen Zustand hat er einen angenehmen Geruch. Beim längeren Stehen, namentlich in Gegenwart von Wasser erleidet er eine geringe Zersetzung und es entstehen Produkte von äusserst unangenehmem Geruch. Dieselben lassen sich entfernen, wenn man die Flüssigkeit mit etwas Quecksilber schüttelt und destilliert. Er verbrennt sehr leicht zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2.$$

In Stickstoffoxyd brennt er mit ausserordentlich glänzender Flamme, wie sich zeigen lässt, indem man einen Cylinder mit dem Gas füllt, einige Tropfen Schwefelkohlenstoff hinzufügt, schüttelt und eine Flamme annähert. Es erhebt sich

über die Mündung des Cylinders für einen Augenblick eine glänzende Flamme. Man hat eine Lampe konstruiert, in welcher diese Flamme zur Anwendung kommt. Sie wird bei photographischen Arbeiten benutzt.

Schwefelkohlenstoff ist in Wasser nur sehr wenig löslich und wird von demselben sehr langsam zersetzt. Er ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für manche in Wasser unlösliche Substanzen, z. B. Fette, Harze, Jod, Schwefel und Phosphor. Die Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff hat eine prachtvolle violette Farbe. Wenn eine wässerige Lösung, die etwas freies Jod enthält, mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt wird, so nimmt der letztere, der sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt, eine violette Farbe an.

Wenn Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über erhitztes Kupfer geleitet werden, so entsteht, wie bereits erwähnt wurde, Methan und Cuprosulfid. Methan entsteht auch, wenn Schwefelkohlenstoffdampf und Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet werden. Der Schwefelkohlenstoff wird zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht leicht von Wasser zersetzt, wenn aber beide Substanzen in einem zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt werden, so wirken sie auf einander ein und es entsteht Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff:

$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S.$$

Schwefelkohlenstoff findet eine ausgedehnte Anwendung als Lösungsmittel. Auch zum Vertilgen der Reblaus wird er benutzt.

Sulfokarbonsäure, Thiokarbonsäure, H_2CS_3. — Salze dieser Säure, welche auch Sulfokohlensäure genannt wird, entstehen, wenn man Schwefelkohlenstoff in konzentrierten Lösungen der Hydrosulfide löst. Wenn man ihm z. B. in einer Lösung von Natriumhydrosulfid löst, so findet die folgende Reaktion statt:

$$CS_2 + 2NaSH = Na_2CS_3 + H_2S.$$

Die Reaktion ist vollkommen derjenigen analog, welche bei der Einwirkung von Kohlendioxyd in Natriumhydroxyd stattfindet:

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Die Salze der Sulfokarbonsäure werden bei etwas erhöhter Temperatur leicht durch Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff und der entsprechenden Karbonate zersetzt:

$$Na_2CS_3 + 3H_2O = Na_2CO_3 + 3H_2S.$$

Wenn ein Sulfokarbonat mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt wird, so entsteht freie Sulfokohlensäure. Sie ist eine dunkelgelbe ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Sie zerfällt leicht in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff:

$$H_2CS_3 = CS_2 + H_2S.$$

Diese Reaktion ist vollkommen analog dem Zerfallen der Kohlensäure in Kohlendioxyd und Wasser.

Oxysulfide. — Zwischenprodukte zwischen Kohlensäure und Sulfokohlensäure sind möglich. Solche Produkte sind z. B. die durch die Formeln $CO\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$, $CS\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, u. s. w. ausgedrückten Verbindungen.

Sulfocyansäure, Thiocyansäure, HCNS. — Ebenso wie die Cyanide durch Aufnahme von Sauerstoff in Cyanate übergehen, gehen sie durch Aufnahme von Schwefel in Sulfocyanate über:

$$KCN + S = KCNS.$$

Eine Lösung der Säure erhält man, wenn man eins ihrer Salze, dessen Metall mit Schwefelwasserstoff ein unlösliches Sulfid bildet, in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit einleitet. Wenn die Lösung gekocht wird, so geht die Säure zum Teil unverändert über, während ein anderer Teil durch Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zersetzt wird:

$$2HCNS + 2H_2O = CO_2 + CS_2 + 2NH_3.$$

Das Ammoniumsalz der Sulfocyansäure erhält man durch Lösen von Schwefelkohlenstoff in einer alkoholischen Lösung von Ammoniak:

$$CS_2 + 4NH_3 = (NH_4)CNS + (NH_4)_2S.$$

Konstitution des Cyans und seiner einfacheren Verbindungen. — Die Verbindungen des Cyans zeigen im allgemeinen eine bemerkenswerte Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Elemente der Chlorgruppe. Die Wasserstoffverbindung ist eine einbasische Säure, deren Salze, die *Cyanide*, sich mit den Chloriden vergleichen lassen. In den Cyaniden spielt die Gruppe (CN), die Cyangruppe, dieselbe Rolle wie in den Chloriden das Chloratom:

$H(CN)$	HCl
$K(CN)$	KCl
$Hg(CN)_2$	$HgCl_2$.

Ebenso sind die Cyansäure und die unterchlorige Säure analoge Verbindungen:

$$HO(CN) \qquad HOCl.$$

Diese Beziehung erinnert an diejenige, welche man zwischen den Ammoniumverbindungen und den Verbindungen des Kaliums und Natriums beobachtet. Die Cyangruppe ist offenbar einwertig, da sie sich mit einem Atom Wasserstoff, mit einem Atom Kalium u. s. w. verbindet, und die Bildung einer einwertigen Gruppe aus einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Stickstoff können wir uns in einer zweifachen Weise vorstellen. Wenn der Stickstoff dreiwertig und der Kohlenstoff vierwertig ist, so wird die Struktur dieser Gruppe durch die Formel $-C\equiv N$ ausgedrückt. Wenn dagegen der Stickstoff fünfwertig und der Kohlenstoff vierwertig ist, so ist die Struktur durch die Formel $C\equiv N-$ zu bezeichnen. Die Struktur der Wasserstoffverbindung würde, je nachdem sie aus der ersten oder der zweiten Gruppe ent-

steht, durch die Formel H—C≡N oder C≡N—H auszudrücken sein. In dem einen Fall ist der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff verbunden, im andern mit dem Stickstoff. In der gewöhnlichen Blausäure ist der Wasserstoff wahrscheinlich mit dem Kohlenstoff verbunden, so dass die Formel der Säure H—C≡N ist. Dies steht in Einklang mit der Bildung der Säure durch die Einwirkung von Ammoniak auf Chloroform, die sich am einfachsten durch die Annahme erklären lässt, dass die drei Atome Chlor durch ein Atom Stickstoff ersetzt werden. Welche der beiden möglichen Strukturen die Cyangruppe in der Cyansäure besitzt, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt worden. In dem einen Fall würde die Säure die Struktur N≡C—OH, im anderen Fall die Struktur C≡N—OH besitzen. Sie kann auch der Formel O=C=NH entsprechen. Man hat Grund zu der Annahme, dass sich die gewöhnlichen Cyanate von einer Säure ableiten, deren Struktur durch die letzte Formel ausgedrückt wird.

ZWEIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie IV, Gruppe A: Silicium. Titan. Zirkonium. Cer. Thorium.

Allgemeines. — Die Elemente dieser Gruppe haben in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff und stehen zu demselben in einer ähnlichen Beziehung wie die Glieder der Chlorgruppe zum Fluor, die Glieder der Schwefelgruppe zum Sauerstoff und die Glieder der Phosphorgruppe zum Stickstoff. In anderer Hinsicht unterscheiden sie sich jedoch auch sehr wesentlich vom Kohlenstoff. Das einzige Glied dieser Gruppe, welches sich mit Wasserstoff verbindet, ist das Silicium, und zwar bildet es nur eine Verbindung mit demselben, den Siliciumwasserstoff, SiH_4, der in seiner Zusammensetzung dem Sumpfgas entspricht. Die für den Kohlenstoff so charakteristische Fähigkeit, homologe Reihen von Verbindungen zu bilden, fehlt bei den übrigen Gliedern der Gruppe vollständig. Mit den Gliedern der Chlorgruppe bilden sie sämtlich dem Kohlentetrachlorid entsprechende Verbindungen, z. B.

$$SiCl_4, \quad TiCl_4, \quad ZrCl_4, \quad CeF_4, \quad ThCl_4.$$

Zwei von ihnen bilden ferner dem Hexachloräthan, C_2Cl_6, und dem Tetrachloräthylen, C_2Cl_4, enstprechende Verbindungen:

$$Si_2Cl_6 \qquad Si_2Cl_4$$
$$Ti_2Cl_6 \qquad Ti_2Cl_4.$$

Alle Glieder der Gruppe bilden dem Kohlendioxyd entsprechende Sauerstoffverbindungen:

$$SiO_2, \quad TiO_2, \quad ZrO_2, \quad CeO_2, \quad ThO_2.$$

Die drei ersten sind Säureanhydride. Sie bilden die den Karbonaten entsprechenden Silikate, Titanate und Zirkonate. Die allgemeinen Formeln derselben sind:

$$M_2SiO_3, \quad M_2TiO_3, \quad M_2ZrO_3.$$

Die Oxyde des Cers und des Thoriums sind basisch. Diese Thatsachen erinnern an die Beziehungen zwischen den Gliedern der Phosphorgruppe. Die Oxyde der beiden letzten Glieder, Antimon und Wismut, sind basisch, das Oxyd des Antimons ist gegen stärkere Basen zugleich sauer. Die Verbindungen des Siliciums sind in der Natur sehr verbreitet, die der übrigen Glieder der Gruppe sind dagegen selten.

Silicium, Si (A.G. 28.)

Vorkommen. — Wir haben gesehen, welch eine wichtige Rolle der Kohlenstoff in der belebten Natur spielt. Es ist bemerkenswert, dass das Silicium, das von chemischem Standpunkt aus eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff hat, einer der wichtigsten Bestandteile der mineralischen oder unorganischen Teile der Erde ist. Das Silicium kommt hauptsächlich in Form des Dioxyds, SiO_2, gewöhnlich Kieselerde (auch Kieselsäureanhydrid) genannt, sowie mit Sauerstoff und einigen der häufigeren Metalle verbunden in Form der sogenannten *Silikate* vor. Die in diesen Silikaten am häufigsten enthaltenen Metalle sind Natrium, Kalium, Aluminium, Calcium und Eisen. Nächst dem Sauerstoff ist Silicium das in der Natur am häufigsten vorkommende Element. Es gibt ganze Gebirgszüge, welche fast ganz aus Siliciumdioxyd in Form von *Quarz* oder *Quarzit* bestehen. Andere grosse Gebirgsmassen bestehen aus den erwähnten Silikaten. Auch der Thon enthält Kieselerde in grosser Menge und der Sand der Wüsten und der Meeresküste besteht fast ausschliesslich aus Siliciumdioxyd.

Darstellung. — Silicium kommt in der Natur nicht

im freien Zustand vor und es ist sehr schwierig, dasselbe aus dem Dioxyd auszuscheiden. Die Reduktion lässt sich jedoch durch Erhitzen des Oxyds mit Kalium ausführen, ebenso wie sich das Kohlendioxyd durch Kalium reduzieren lässt. Auch durch Zerlegung des Chlorids durch Kalium lässt sich das Silicium darstellen:

$$SiCl_4 + 4K = Si + 4KCl.$$

Am besten stellt man es dar durch Erhitzen von Kaliumfluosilikat, K_2SiF_6, mit Natrium und Zink. Bei hoher Temperatur wird das Fluosilikat in folgender Weise durch das Natrium zersetzt:

$$K_2SiF_6 + 4Na = 4NaF + 2KF + Si.$$

Das Silicium löst sich in dem geschmolzenen Zink auf. Während des Erkaltens scheidet es sich in schönen nadelförmigen Krystallen aus, um welche das Zink bei niedrigerer Temperatur erstarrt. Wenn man die Masse mit Salzsäure behandelt, so löst sich das Zink auf und das Silicium bleibt zurück. Durch Reduktion des Oxyds oder des Chlorids durch Kalium erhält man das Silicium in Form eines braunen amorphen Pulvers. Wenn man es durch Zersetzung von Kaliumfluosilikat durch Aluminium darstellt, so scheidet es sich aus dem geschmolzenen Aluminium in Krystallen aus, die einige Aehnlichkeit mit Graphit haben. Es gibt also drei Formen des Siliciums, das amorphe braune Pulver, das graphitartige und das krystallisierte Silicium, die den drei verschiedenen Arten des Kohlenstoffs, dem amorphen Kohlenstoff, dem Graphit und dem Diamant entsprechen. Das amorphe Silicium verwandelt sich in das krystallinische, wenn es längere Zeit auf eine hohe Temperatur erhitzt wird.

Das amorphe Silicium wird durch Fluorwasserstoffsäure in Siliciumtetrafluorid, SiF_4, verwandelt:

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2.$$

In dieser Reaktion zeigt das Silicium eine der Eigenschaften eines basenbildenden Elementes. Gegen andere Säuren ist

es indessen indifferent. Es wird weder von Schwefelsäure, noch von Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen. Dagegen löst es sich in Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumsilikat. In diesem Falle spielt es die Rolle eines säurebildenden Elementes:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2.$$

Das amorphe Silicium verbrennt in der Luft zum Dioxyd.

Das krystallisierte Silicium brennt selbst bei den höchsten Temperaturen nicht in Sauerstoff. Dagegen reduziert es Kohlendioxyd und zersetzt Karbonate bei hoher Temperatur. Auch durch ein geschmolzenes Gemisch von Kaliumnitrat und dem Hydroxyd oder Karbonat wird es oxydiert. Es verbindet sich bei hoher Temperatur mit Stickstoff.

Sowohl die graphitartigen, als auch die nadelförmigen Krystalle des Siliciums bestehen aus regulären Oktaëdern. Beide Formen haben eine dunkelgraue Farbe und metallischen Glanz.

Siliciumwasserstoff, SiH_4. — Man erhält dieses Gas mit Wasserstoff gemischt, wenn man eine Verbindung von Magnesium und Silicium mit Salzsäure behandelt:

$$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2.$$

Der in dieser Weise dargestellte Siliciumwasserstoff entzündet sich, wenn er an die Luft kommt. Die Produkte der explosionsartigen Verbrennung sind Siliciumdioxyd und Wasser. Im reinen Zustand bildet er ein farbloses Gas, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst entzündet. Wenn er mit Wasserstoff verdünnt oder wenn er erwärmt wird, so entzündet er sich. Wenn er in einem Cylinder verbrannt wird, so setzt sich an den Wänden des Cylinders amorphes Silicium ab.

Titan, Ti (**A.G.** 48). — Titan kommt in der Natur als Titandioxyd, TiO_2, in drei verschiedenen Formen, dem Rutil, dem Brookit und dem Anatas vor, ferner mit Eisen

verbunden im Titaneisen, welches Ferrotitanat, $FeTiO_3$, enthält, sowie in einer Anzahl von Eisenerzen und seltenen Mineralien. Man erhält das Element im freien Zustand ganz in derselben Weise wie das Silicium, d. h. durch Zersetzung von Kaliumfluotitanat, K_2TiF_6, durch Kalium. Wenn es in der Luft erhitzt wird, so verbrennt es. Bei 100° wirkt es auf Wasser ein, indem es Wasserstoff aus demselben entwickelt. Von Salzsäure wird es unter Bildung des Chlorids, Ti_2Cl_6, gelöst. Bei hoher Temperatur vereinigt es sich wie Silicium direkt mit Stickstoff. Es bildet keine Verbindung mit Wasserstoff.

Zirkonium, Zr (A.G. 90.4). — Das Zirkonium kommt in der Natur hauptsächlich im Zirkon vor. Derselbe ist ein Silikat von der Formel $ZrSiO_4$. Er leitet sich von der normalen Kieselsäure, $Si(OH)_4$ durch Ersetzung der vier Wasserstoffatome durch ein vierwertiges Zirkoniumatom ab. Das Element erhält man durch Zersetzung des Kaliumfluozirkonats, indem man dasselbe mit Aluminium auf eine hohe Temperatur erhitzt. Das auf diese Weise dargestellte Element ist krystallisiert und hat etwas Aehnlichkeit mit dem Antimon. Es brennt in der Luft nicht. Es wird von heisser konzentrierter Salzsäure gelöst, ebenso wenn es in einem Strom von Salzsäuregas erhitzt wird. Das Produkt ist Zirkoniumtetrachlorid, $ZrCl_4$. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Zirkonium.

Thorium, Th (A.G. 232). — Dieses Element kommt hauptsächlich im Thorit vor. Derselbe ist ein dem Zirkon analog zusammengesetztes Silikat von Thorium, $ThSiO_4$. Man stellt es durch Behandlung des Chlorids mit Silicium oder Kalium dar. Bei hoher Temperatur verbrennt es in der Luft zu Thoriumdioxyd, ThO_2.

Das **Cer** gehört zwar zu derselben Gruppe wie das Silicium, es hat aber mit den beiden Elementen Lanthan und

Didym eine so grosse Aehnlichkeit, dass es am besten im Zusammenhang mit diesen beiden Elementen behandelt wird.

Verbindungen der Elemente der Siliciumgruppe mit den Elementen der Chlorgruppe.

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$. — Diese Verbindung entsteht, wenn Silicium in einem Strom von Chlor erhitzt wird oder wenn man einen Strom von trockenem Chlor auf ein erhitztes Gemisch von Siliciumdioxyd und Kohle einwirken lässt. In dem letzteren Falle findet die folgende Reaktion statt:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO.$$

Wenn Kohlenstoff allein auf Siliciumoxyd einwirkt, so findet keine Reduktion statt, ebensowenig die Bildung des Chlorids, wenn Chlor allein auf das Oxyd einwirkt. Wenn aber Kohlenstoff und Chlor zugleich wirken, so finden beide Reaktionen statt. Das Tetrachlorid ist eine farblose Flüssigkeit. Sie wird durch Wasser unter Bildung von Kieselsäure und Salzsäure zersetzt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl.$$

Die entstehende normale Kieselsäure zerfällt sehr schnell in Wasser und die der Kohlensäure, H_2CO_3, entsprechende gewöhnliche Kieselsäure $SiO(OH)_2$ oder H_2SiO_3.

Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6, entsteht, wenn Siliciumtetrachlorid mit Silicium erhitzt wird:

$$3SiCl_4 + Si = 2Si_2Cl_6.$$

Wenn es auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so zerfällt es in Silicium und das Tetrachlorid:

$$2Si_2Cl_6 = 3SiCl_4 + Si.$$

Durch Wasser wird es in das entsprechende Hydroxylderivat verwandelt, welches in Wasser und die Säure $Si_2O_2(OH)_2$ zerfällt:

$$Si_2Cl_6 + 6H_2O = Si_2(OH)_6 + 6HCl;$$

$$Si_2(OH)_6 = Si_2O_2(OH)_2 + 2H_2O.$$

Das Produkt ist eine zweibasische Säure, die in mancher Hinsicht mit der Dischwefelsäure Aehnlichkeit hat.

Aehnliche Verbindungen des Siliciums mit Brom und Jod sind ebenfalls bekannt.

Siliciumtetrafluorid, SiF_4. — Dies ist eine der interessantesten Verbindungen, welche das Silicium mit den Gliedern der Familie VII bildet. Man erhält es durch Behandlung von Siliciumdioxyd mit Fluorwasserstoff, d. h. indem man ein Gemisch von Siliciumdioxyd (Sand) und Calciumfluorid (Flussspat) mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Es finden die beiden folgenden Reaktionen statt:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF;$$
$$SiO_2 + 4HF = 2H_2O + SiF_4.$$

Das Tetrafluorid ist ein farbloses Gas, welches infolge der Einwirkung des Wassers auf dasselbe an feuchter Luft dicke Nebel bildet.

Das Tetrafluorid wird von Wasser in derselben Weise wie das Tetrachlorid zersetzt. Es entsteht wahrscheinlich zunächst normale Kieselsäure und Fluorwasserstoff und die normale Kieselsäure zerfällt sodann in Wasser und die gewöhnliche Form der Kieselsäure:

$$SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HF;$$
$$Si(OH)_4 = SiO(OH)_2 + H_2O.$$

Die Kieselsäure scheidet sich als gallertartige Masse aus. Gleichzeitig wirkt der Fluorwasserstoff auf einen Teil des Siliciumtetrafluorids ein, indem er sich mit diesem zu Silikofluorwasserstoff oder *Kieselfluorwasserstoffsäure*, H_2SiF_6 vereinigt:

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6.$$

Der ganze Vorgang lässt sich in folgender Weise durch eine einzige Gleichung ausdrücken:

$$3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6.$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure bleibt im Wasser gelöst, und

wenn man diese Lösung mit Karbonaten oder Hydroxyden metallischer Elemente behandelt, so erhält man die sogenannten Fluosilikate. Die Lösung der Säure kann in einem Platingefäss bis zu einem gewissen Grade konzentriert werden, aber schliesslich zerfällt die Säure in Siliciumtetrafluorid und Fluorwasserstoff. Wenn mehr Kaliumhydroxyd zugesetzt wird, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist, so entsteht in folgender Weise Kieselsäure:

$$H_2SiF_6 + 6KOH = 6KF + H_2SiO_3 + 3H_2O.$$

Durch Wasser allein wird jedoch die Säure nicht zersetzt und die Salze sind ziemlich beständig. Wenn dieselben erhitzt werden, so geben sie Siliciumtetrafluorid ab und gehen so in Fluoride über:

$$K_2SiF_6 = 2KF + SiF_4.$$

Konstitution der Kieselfluorwasserstoffsäure. — Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Kieselfluorwasserstoffsäure und die Kieselsäure analoge Substanzen sind und dass die erstere als Kieselsäure betrachtet werden kann, deren drei Sauerstoffatome durch sechs Fluoratome ersetzt sind. Nach dieser Auffassung muss Fluor mehr als einwertig sein. Zu demselben Schluss führt auch die Thatsache, dass für gewöhnliche Temperatur die Molekularformel der Fluorwasserstoffsäure H_2F_2 ist. Wenn wir daher annehmen, dass das Fluor zweiwertig oder dreiwertig sein kann (ob das eine oder das andere ist für den vorliegenden Fall gleichgültig), so ergibt sich die Beziehung zwischen der Kieselsäure, H_2SiO_3, und der Kieselfluorwasserstoffsäure aus folgenden Formeln:

$$O=Si\begin{cases}O-H\\O-H\end{cases};\quad F_2=Si\begin{cases}F-F-H\\F-F-H\end{cases}\quad \text{oder}\quad F_2=Si\begin{cases}F=F-H\\F=F-H\end{cases}.$$

Kieselsäure. Kieselfluorwasserstoffsäure.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die Säure eine sogenannte Doppelverbindung ist, die durch Vereinigung von einem Molekül Siliciumtetrachlorid mit zwei Molekülen Fluor-

wasserstoffsäure entstanden ist. Man drückt dies durch die Formel $SiF_4 . 2HF$ aus. Mit dieser Formel ist aber nicht einmal der Versuch gemacht, zu erklären, warum die Säure eine so grosse Aehnlichkeit mit der Kieselsäure hat. Die gegebene Erklärung dagegen steht mit der Zusammensetzung einer grossen Anzahl von ähnlichen »Doppelverbindungen« in Einklang, die nicht nur Fluor, sondern auch Chlor, Brom und Jod enthalten.

Titantetrachlorid, $TiCl_4$, entsteht durch direkte Einwirkung von Chlor auf Titan, sowie durch Einwirkung von trockenem Chlor auf ein Gemisch von Kohle und Titandioxyd. Es ist wie Siliciumtetrachlorid eine Flüssigkeit. Mit Wasser bildet es krystallisierte Verbindungen. Wenn es mit Wasser erhitzt wird, so zerfällt es unter Bildung von Titandioxyd und Chlorwasserstoff:

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl.$$

Das Titan bildet mit Chlor ausserdem noch die Verbindungen Ti_2Cl_6 und Ti_2Cl_4.

Titantetrafluorid, TiF_4, erhält man in ähnlicher Weise wie Siliciumtetrafluorid durch Behandlung eines Gemisches von Titandioxyd und Flussspat mit konzentrierter Schwefelsäure und durch Lösen von Titandioxyd in Flusssäure. Mit Wasser behandelt bildet es die der Kieselfluorwasserstoffsäure entsprechende *Fluotitansäure*, H_2TiF_6, welche wohl charakterisierte Salze, die sogenannten *Fluotitanate* bildet.

Zirkoniumtetrachlorid, $ZrCl_4$, wird durch Wasser nicht vollständig zersetzt, sondern nur die Hälfte des Chlors wird durch Sauerstoff ersetzt, wodurch *Zirkoniumoxyfluorid*, $ZrOCl_2$ entsteht:

$$ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2HCl.$$

Dies steht in Einklang mit der Thatsache, dass das Zirkonium zugleich ein basenbildendes und ein säurebildendes Ele-

ment ist. Die Chloride des Siliciums und des Titans werden durch Wasser vollständig zersetzt, weil Silicium und Titan säurebildende Elemente sind.

Das *Tetrafluorid* des Zirkoniums erhält man aus Zirkon oder Zirkoniumsilikat, indem man das fein gepulverte Mineral mit Flussspat mischt und über das stark erhitzte Gemisch Salzsäuregas leitet:

$$ZrSiO_4 + 2CaF_2 + 2HCl = CaCl_2 + CaSiO_3 + ZrF_4 + H_2O.$$

Das Tetrofluorid bildet mit Metallfluoriden Salze der *Fluozirkonsäure*, H_2ZrF_6 die der Kieselfluorwasserstoffsäure und der Fluotitansäure analog zusammengesetzt ist.

Thoriumtetrachlorid, $ThCl_4$, wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch Wasser zersetzt. Wenn aber die Lösung desselben zur Trockne eingedampft wird, so entweicht Chlorwasserstoff und Thoriumdioxyd bleibt zurück:

$$ThCl_4 + 2H_2O = ThO_2 + 4HCl.$$

Thoriumtetrafluorid, ThF_4, enthält man leicht durch Behandlung des Tetrachlorids mit Fluorwasserstoffsäure. Mit Kaliumfluorid bildet es ein Salz von der Formel K_2ThF_6, *Kaliumfluothorat*. Auch das Chlorid bildet mit Kaliumchlorid eine ähnliche Verbindung, das *Kaliumchlorthorat*, K_2ThCl_6.

Vergleichung der Chloride der Familie IV mit denjenigen der Familie V. — Bei dem Studium der Chloride der Glieder der Phosphorgruppe fanden wir, dass die Chloride des Phosphors durch Wasser leicht zersetzt und in die entsprechenden Säuren verwandelt werden, ebenso die Chloride des Arsens. Die Trichloride von Antimon und Wismut dagegen werden durch Wasser nur zum Teil zersetzt und in Oxychloride verwandelt. In der Siliciumgruppe finden wir ähnliche Unterschiede zwischen den Gliedern mit niedrigen und den Gliedern mit hohen Atomgewichten. Die Chloride von Silicium und Titan werden bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser vollständig zersetzt, während das Chlorid des

Zirkoniums nur halb und das Chlorid des Thoriums nur bei hoher Temperatur zersetzt wird.

Verbindungen der Glieder der Siliciumgruppe mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Siliciumdioxyd, SiO_2. — Diese Verbindung kommt in der Natur in grosser Menge vor, und zwar in vielen verschiedenen Formen, sowohl krystallisiert, als amorph. Eine sehr verbreitete Form des krystallisierten Dioxyds ist der Quarz. Derselbe krystallisiert in Säulen und Pyramiden des hexagonalen Systems und die Krystalle sind häufig sehr schön ausgebildet und erreichen eine bedeutende Grösse. Eine andere krystallisierte Form dieser Verbindung ist der Tridymit. Derselbe krystallisiert ebenfalls hexagonal, aber die Formen desselben sind nicht mit denen des Quarzes identisch. Ausserdem sind die Krystalle dieses Minerals fast immer zu je dreien zu sogenannten Drillingen verwachsen. Die farblosen und vollkommen durchsichtigen Krystalle von Quarz werden *Bergkrystall* genannt. Der *Quarzit* oder Quarzfels besteht aus krystallinischem Quarz ohne deutlich ausgebildete Krystalle. Die amorphen Varietäten des Siliciumdioxyds enthalten häufig Wasser oder es sind Hydroxyde. Hierher gehören Opal, Achat, Karneol, Feuerstein, Chalcedon. Einige derselben sind durch geringe Mengen anderer Substanzen, die sie enthalten, gefärbt. Der Karneol verdankt seine Farbe einer Eisenverbindung, wahrscheinlich Eisenoxyd. Feuerstein enthält geringe Mengen organischer Materie. Die krystallisierten Varietäten besitzen ein höheres spezifisches Gewicht als die amorphen. Auch in ihren chemischen Eigenschaften zeigen sie Verschiedenheiten, die später Erwähnung finden werden.

Um reines Siliciumdioxyd darzustellen, schmilzt man Sand oder ein fein gepulvertes Silikat mit Natriumkarbonat zusammen, wodurch man Natriumsilikat enthält, welches in

Wasser löslich ist. Versetzt man eine Lösung desselben mit Salzsäure, so scheidet sich Kieselsäure in Form einer gallertartigen Masse aus. Wenn man die Masse zur Trockne eindampft, mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser behandelt, so wird alles gelöst mit Ausnahme des Siliciumdioxyds, welches vollkommen rein in Form eines äusserst feinen Pulvers zurückbleibt. Vollkommen reines Siliciumdioxyd erhält man auch, wenn man Siliciumtetrafluorid in Wasser einleitet, die Kieselsäure, welche sich ausscheidet, abfiltriert, trocknet und erhitzt.

Eigenschaften. — Siliciumdioxyd ist in Wasser und in den meisten Säuren unlöslich. In Flusssäure löst es sich jedoch unter Bildung des Tetrafluorids auf. Es schmilzt bei der Temperatur, die durch eine Knallgasflamme erzeugt wird. Die amorphen Varietäten werden von anderen Substanzen leichter angegriffen, als die krystallinischen. Flusssäure löst sie z. B. viel leichter auf. Wenn die amorphe Verbindung mit Lösungen von Kalium- oder Natriumhydroxyd oder den Karbonaten dieser Metalle gekocht wird, so löst sie sich unter Bildung der entsprechenden Silikate auf:

$$2KOH + SiO_2 = K_2SiO_3 + H_2O;$$
$$K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2.$$

Die krystallinischen Varietäten lösen sich nicht in dieser Weise. Alle Formen des Dioxyds wirken auf geschmolzenes Hydroxyd oder Karbonat von Kalium und Natrium ein und bilden die entsprechenden Silikate.

Anwendung. — Die Pflanzen nehmen aus dem Boden Kieselerde auf und lagern dieselbe in verschiedenen Teilen ihrer Gewebe ab. Stroh enthält z. B. Kieselerde, und die Schachtelhalme (Equisetumarten) sind so reich an Kieselerde, dass sie zum Polieren benutzt werden. Auch manche Tiere, namentlich *Infusorien*, enthalten viel Kieselerde. Es gibt grosse Lager fein verteilter Kieselerde, die von diesen mikros-

kopischen Tieren stammt. Man nennt sie *Infusorienerde*. Das Siliciumdioxyd findet in der Glas- und der Porzellanfabrikation eine ausgedehnte Anwendung. Das gewöhnliche Glas ist ein Silikat von Calcium und Kalium oder Natrium, welches durch Zusammenschmelzen von Sand mit den Karbonaten der genannten Metalle dargestellt wird.

Kieselsäure. — Es gibt zahlreiche Varietäten der Kieselsäure, die sich jedoch sämtlich auf die *normale Säure* $Si(OH)_4$ beziehen lassen. Die freie normale Säure ist im reinen Zustand nicht bekannt, sie ist aber wahrscheinlich in dem gallertartigen Niederschlag enthalten, der entsteht, wenn Siliciumtetrachlorid oder Siliciumtetrafluorid durch Wasser zersetzt wird:

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl.$$

Diese Form der Säure lässt sich jedoch nicht isolieren, da sie schon beim Stehen ein Molekül Wasser verliert und in die Form H_2SiO_3 übergeht:

$$Si(OH)_4 = OSi(OH)_2 + H_2O.$$

Viele Silikate leiten sich von dieser Form der Säure ab. Sie lässt sich jedoch nicht im reinen Zustand isolieren, denn wenn sie abfiltriert und der Luft ausgesetzt wird, so verliert sie mehr Wasser, und wenn sie auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so geht sie in Siliciumdioxyd über:

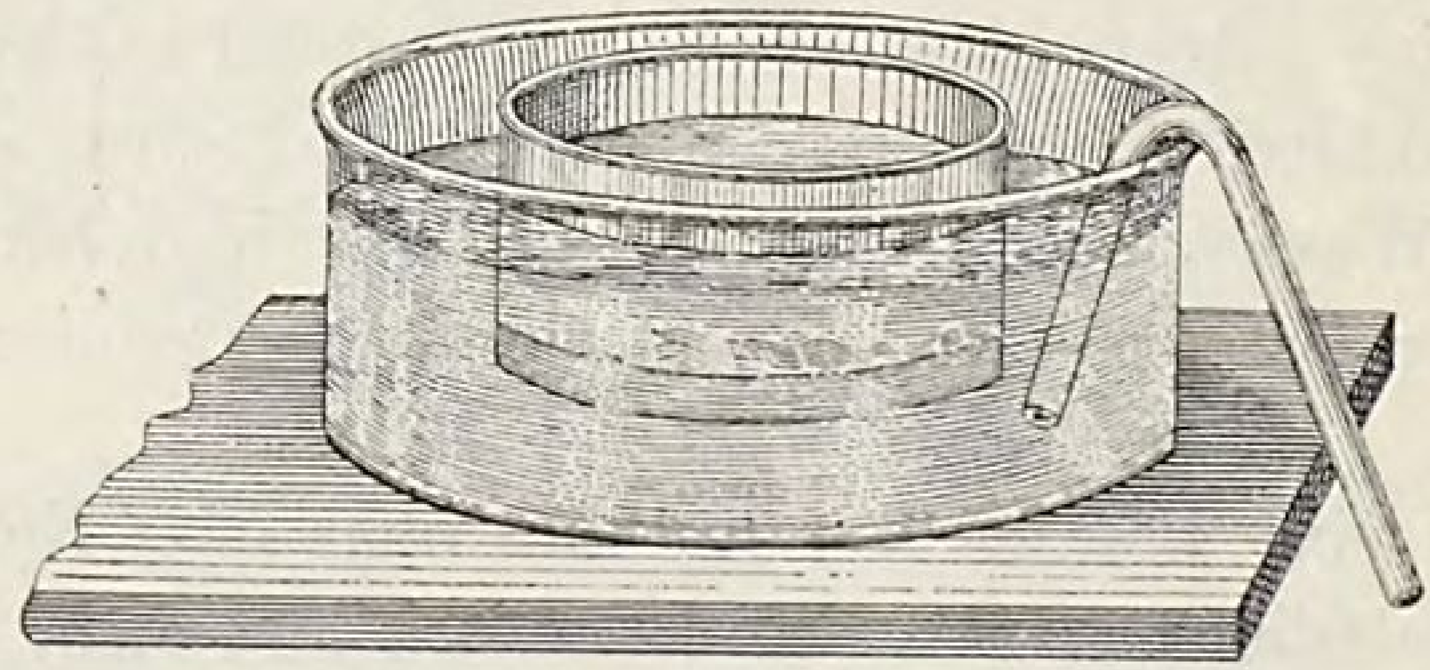
$$OSi(OH)_2 = SiO_2 + H_2O.$$

Wenn eine Lösung von Kaliumsilikat oder Natriumsilikat mit Salzsäure versetzt wird, so scheidet sich, wenn die Lösung konzentriert ist, die Kieselsäure zum grössten Teil in Form einer gallertartigen Masse aus. Wenn die Lösung dagegen verdünnt ist, so bleibt ein beträchtlicher Teil der Säure gelöst. Wenn ferner eine konzentrierte Lösung von Kaliumsilikat oder Natriumsilikat schnell in Salzsäure oder umgekehrt die Säure schnell in die Silikatlösung gegossen wird, so bleibt die Kieselsäure gelöst. Wenn dagegen die Lösungen tropfenweise zusammengebracht werden, so scheidet sich die Kieselsäure aus. Aus diesen Lösungen wird die

Kieselsäure durch Ammoniak oder Ammoniumkarbonat ausgeschieden.

Eine Lösung von reiner Kieselsäure kann durch sogenannte *Dialyse* erhalten werden. Man hat gefunden, dass die Lösungen von verschiedenen Substanzen mit verschiedener Geschwindigkeit durch poröse Membranen hindurchgehen, ebenso wie verschiedene Gase mit verschiedener Geschwindigkeit durch eine poröse Scheidewand hindurchgehen (s. S. 57). Manche Lösungen dringen durch Pergamentpapier schnell, andere langsam, noch andere überhaupt gar nicht. Zur Ausführung der Dialyse dient ein sogenannter *Dialysator*, d. h. ein flaches Gefäss aus Glas oder Guttapercha, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht und welches in ein anderes flaches Gefäss eingesetzt wird. Das innere Gefäss wird mit der zu dialysierenden Flüssigkeit, das äussere mit Wasser gefüllt. In Fig. 13 ist a a der Guttapercharing und b das

Fig. 13.



Pergamentpapier. Wenn die Lösung, welche Salzsäure, Natriumchlorid und Kieselsäure enthält, in den Dialysator gebracht wird, so dringen die Salzsäure und das Natriumchlorid durch die Membran in das äussere Gefäss, die Kieselsäure dagegen bleibt in dem inneren Gefäss zurück. Wenn das Wasser in dem äusseren Gefäss wiederholt erneuert wird, so ist die Kieselsäurelösung im inneren Gefäss nach einigen Tagen frei von fremden Substanzen. Diese Lösung kann

durch Kochen bis zu einem gewissen Grade eingedampft werden, wenn aber ein gewisser Konzentrationsgrad erreicht ist, so scheidet sich die Säure aus. Im Vakuum kann eine solche Lösung eingedampft werden, ohne dass sich die Säure ausscheidet. Schliesslich bleibt eine durchsichtige Masse zurück, deren Zusammensetzen annähernd der Formel H_2SiO_3 entspricht. Sehr verdünnte Lösungen von Natrium- oder Kaliumkarbonat sowie Kohlensäure selbst bewirken das Gerinnen der dialysierten Kieselsäurelösung.

Wenn die Lösung der Kieselsäure vollkommen zur Trockne eingedampft wird, so verwandelt sie sich in Siliciumdioxyd und unlösliche Hydrate. Dieser Rückstand ist die sogenannte *unlösliche Kieselsäure.* Wenn dieselbe mit Salzsäure und Wasser behandelt wird, so bleibt sie ungelöst, und wenn sie abfiltriert und geglüht wird, so verwandelt sie sich in Siliciumdioxyd. Wenn also in einer Lösung Kieselsäure entsteht, so ist dieselbe ein mehr oder weniger komplexes Derivat der normalen Kieselsäure und sie ist in Wasser etwas löslich. Die lösliche Säure verwandelt sich aber in der beschriebenen Weise in unlösliche Säure.

Polykieselsäuren. — Die Kieselsäure ist bemerkenswert wegen der grossen Anzahl von Derivaten, die sie bildet. Die meisten derselben stehen zur normalen Kieselsäure in ähnlichen Beziehungen wie die verschiedenen Formen der Phosphorsäure zur normalen Phosphorsäure und die verschiedenen Formen der Ueberjodsäure zur normalen Ueberjodsäure. Es wurde bereits gesagt, dass die Salze der Säure H_2SiO_3 häufiger sind als die Salze der normalen Säure. Zu den letzteren gehören der Zirkon, $ZrSiO_4$, und der Thorit, $ThSiO_4$. Die gewöhnlichen Silikate von Kalium und Natrium sind der Formel H_2SiO_3 entsprechend zusammengesetzt, ebenso der Wollastonit, $CaSiO_3$, und der Enstatit, $MgSiO_3$.

Die *Dikieselsäure* leitet sich von der gewöhnlichen Kiesel-

säure durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen der Säure ab:

$$2OSi{<}^{OH}_{OH} = \begin{array}{l} OSi{<}^{OH} \\ \quad >O \\ OSi{<}_{OH} \end{array} + H_2O.$$

Die Zusammensetzung dieser Säure wird also durch die Formel $H_2Si_2O_5$ oder $O_3Si_2(OH)_2$ ausgedrückt. Eine andere Form der Dikieselsäure leitet sich von der normalen Kieselsäure durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen der Säure ab:

$$2Si(OH)_4 = OSi_2(OH)_6 + H_2O.$$

Die Struktur dieser Säure wird durch die Formel $\begin{array}{l} Si{<}^{(OH)_3} \\ \quad >O \\ Si{<}_{(OH)_3} \end{array}$ ausgedrückt. Das bekannte Mineral Serpentin ist das Magnesiumsalz dieser Säure. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $Mg_2Si_2O_7$ ausgedrückt.

Die Trikieselsäuren leiten sich von drei Molekülen der normalen oder der gewöhnlichen Kieselsäure durch Austritt von Wasser ab. So würde z. B. die normale Kieselsäure durch Austritt zweier Moleküle Wasser das Produkt $H_8Si_3O_{10}$ liefern:

$$3Si(OH)_4 = H_8Si_3O_{10} + 2H_2O.$$

Durch Austritt zweier Moleküle Wasser würde diese Trikieselsäure in eine Säure von der Formel $H_4Si_3O_8$ übergehen. Die Struktur der ersten dieser beiden Säuren wird durch Formel I, die der zweiten durch Formel II ausgedrückt:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & \text{II.} \\ Si\begin{cases}(OH)_3\\ O\end{cases} & Si\begin{cases}OH\\ O\end{cases} \\ Si\begin{cases}O\\(OH)_2\\ O\end{cases} & Si\begin{cases}O\\O\\ O\end{cases} \\ Si\begin{cases}O\\(OH)_3\end{cases} & Si\begin{cases}O\\(OH)_3\end{cases} \end{array}$$

Orthoklas oder gewöhnlicher Feldspat ist das Aluminium-Kaliumsalz der zweiten Form der Trikieselsäure. Ein Wasserstoffatom der Säure ist in diesem Mineral durch Kalium und drei Wasserstoffatome sind durch Aluminium ersetzt:

$$
\begin{array}{l}
\mathrm{Si}\begin{cases}\mathrm{OK}\\ \mathrm{O}\end{cases}\\
\quad\;\;\mathrm{O}\\
\mathrm{Si}\begin{cases}\mathrm{O}\end{cases}\\
\quad\;\;\mathrm{O}\\
\mathrm{Si}\begin{cases}\mathrm{O_3Al.}\end{cases}
\end{array}
$$

Titandioxyd, TiO_2, ist, wie bereits gesagt wurde, eine der Hauptverbindungen, in denen das Titan in der Natur vorkommt. Es gibt drei verschiedene krystallisierte Varietäten desselben, Rutil, Brookit und Anatas. Um aus einer dieser natürlichen Formen reines Dioxyd darzustellen, schmilzt man die fein gepulverte Substanz mit Kaliumkarbonat zusammen. Man erhält auf diese Weise Kaliumtitanat, K_2TiO_3. Der Vorgang stimmt genau mit demjenigen überein, welcher stattfindet, wenn man Siliciumdioxyd in derselben Weise behandelt:

$$K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2;$$
$$K_2CO_3 + TiO_2 = K_2TiO_3 + CO_2.$$

Wenn Titansäure aus der Lösung eines Titanats gefällt wird, so erscheint sie als ein Hydroxyd, dessen Zusammensetzung von $Ti(OH)_4$, normaler Titansäure, bis $H_2Ti_2O_5$, Dititansäure, schwankt. Wenn diese Substanzen erhitzt werden, so gehen sie in Titandioxyd über. Die Hydroxyde des Titans haben in ihrem Verhalten einige Aehnlichkeit mit den Hydroxyden des Siliciums. Sie sind in Wasser etwas löslich, und wenn diese Lösungen mit Schwefelsäure versetzt, stark verdünnt und gekocht werden, so wird sämtliches Titan als Hydroxyd ausgeschieden. Titandioxyd bildet mit einigen Säuren Salze, z. B. $Ti(SO_4)_2$ und $TiO(SO_4)$. Das erstere ist normales Titansulfat, das letztere Titanylsulfat. In diesem nimmt

die zweiwertige Gruppe TiO, Titanyl, die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff ein.

Zirkoniumdioxyd, ZrO_2, erhält man durch eine Reihe ziemlich komplizierter Reaktionen aus dem Zirkon. Es löst sich in geschmolzenem Kalium- oder Natriumkarbonat, wodurch das entsprechende Zirkonat gebildet wird:

$$K_2CO_3 + ZrO_2 = K_2ZrO_3 + CO_2.$$

Auch das Natriumsalz der normalen Zirkonsäure, Na_4ZrO_4, ist dargestellt worden.

Das Dioxyd bildet Salze mit Säuren, von denen zwei Sulfate von besonderem Interesse sind. Die Zusammensetzung des einen entspricht der Formel $ZrSO_5$, die des anderen der Formel $Zr_3(SO_6)_2$. Das erstere ist als das Salz der Säure $OS(OH)_4$, das letztere als das Salz der normalen Schwefelsäure, $S(OH)_6$, zu betrachten. In beiden Fällen ist sämtlicher Wasserstoff der Säure durch Zirkonium ersetzt.

Thoriumdioxyd, ThO_2, bildet keine den Silikaten, Titanaten und Zirkonaten entsprechenden Verbindungen, dagegen bildet es mit Säuren Salze. In denselben ist das Thorium vierwertig.

Familie IV, Gruppe B.

An die Glieder der Siliciumgruppe schliessen sich die drei Elemente Germanium, Zinn und Blei an. Sie sind jedoch von jenen in einigen wichtigen Eigenschaften verschieden. Die beiden ersten besitzen mehr als das letzte den Charakter säurebildender Elemente. Die beiden ersten bilden Chloride von den Formeln $GeCl_4$ und $SnCl_4$, während das Blei nur das niedere Chlorid $PbCl_2$ bildet. Mit Sauerstoff bilden sie die Verbindungen GeO_2, SnO_2 und PbO_2. Zinnoxyd, SnO_2, und Bleidioxyd, PbO_2, bilden mit Basen Salze, deren Zusammensetzung den allgemeinen Formeln M_2SnO_3 und M_2PbO_3 entspricht. Sie sind also den Silikaten und Titanaten ent-

sprechend zusammengesetzt. Es sind aber auch Salze bekannt, die sich vom Oxyd PbO ableiten. Dieselben haben die allgemeine Formel M_2PbO_2 und sind als Salze einer Säure $Pb(OH)_2$ zu betrachten. Diese Salze sind unbeständig und nicht leicht darzustellen. Die zahlreichsten Verbindungen des Bleis sind diejenigen, in denen es die Rolle eines basenbildenden Elementes spielt. Wir werden daher das Blei später im Zusammenhang mit anderen basenbildenden Elementen betrachten, ebenso das Zinn, trotzdem einige Verbindungen desselben eine unverkennbare Analogie mit den Verbindungen der Glieder der Siliciumgruppe zeigen.

DREIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Der chemische Prozess.

Rückblick. — Wir haben die Elemente von vier Familien sowie die Verbindungen studiert, welche sie unter einander bilden. Dabei fanden wir, dass sich in allen Reaktionen, von den einfachsten bis zu den kompliziertesten, gewisse allgemein gültige Grundgesetze erkennen lassen. Diese Gesetze sind erörtert worden, es wird jedoch gut sein, hier nochmals an dieselben zu erinnern, bevor wir zu anderen Gesetzen, die mit denselben in Zusammenhang stehen, übergehen. Diese Gesetze waren die folgenden:

I. *Gesetz der Erhaltung der Materie.*

Nach diesem Gesetz erleidet die Menge der Materie bei einem chemischen Vorgang keine Aenderung.

II. *Gesetz der bestimmten Proportionen.*

Nach diesem Gesetz hat jede chemische Verbindung stets dieselbe Zusammensetzung.

III. *Gesetz der multiplen Proportionen.*

Nach diesem Gesetz stehen die verschiedenen Gewichtsmengen eines Elementes, welche sich mit einer bestimmten Menge eines anderen Elementes verbinden, in einfachen Verhältnissen zu einander.

Um die Gesetze der bestimmten und der vielfachen Proportionen zu erklären, hat man die *Atomtheorie* aufgestellt.

Nach dieser Theorie besteht jedes Element aus Teilchen von bestimmtem Gewicht, die chemisch unteilbar sind, und ein chemischer Vorgang besteht in der Vereinigung oder der

Trennung dieser Teilchen. Diese hypothetischen Teilchen heissen *Atome*. Wenn die Atomtheorie richtig ist, so müssen sich die Elemente im Verhältnis ihrer Atomgewichte oder einfacher Multipla derselben unter einander verbinden.

Bei weiterem Studium ergab sich die Notwendigkeit, die Existenz grösserer Massenteilchen, der *Moleküle*, anzunehmen. Nach der Molekulartheorie besteht jede chemische Verbindung und jedes Element aus Molekülen. Diese sind die kleinsten Teilchen, welche dieselben allgemeinen Eigenschaften wie die Masse besitzen. Die Moleküle selbst bestehen aus Atomen, und zwar die Moleküle der Verbindungen aus Atomen verschiedener Art, die Moleküle der Elemente aus Atomen gleicher Art. Bei einigen Elementen scheint das Atom mit dem Molekül identisch zu sein.

Aus dem Studium der Gase ergab sich der Schluss, dass in gleichen Volumen aller Gase bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck stets dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten ist (Avogadro'sches Gesetz). Dies gibt uns ein Mittel, die relativen Gewichte der Moleküle von gasförmigen Substanzen zu bestimmen, und aus diesen Molekulargewichten lässt sich ein Schluss auf die Atomgewichte derjenigen Elemente ziehen, welche gasförmige Verbindungen bilden.

Die Formeln der chemischen Verbindungen sollen *Molekularformeln* sein, d. h. sie sollen angeben, aus was für Atomen und aus wieviel Atomen die betreffenden Moleküle bestehen.

Die Bestimmung der Molekulargewichte nach dem Verfahren, welches sich auf das Avogadro'sche Gesetz stützt, ist nur für gasförmige und solche Substanzen anwendbar, die sich in Gas verwandeln lassen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Bei vielen Verbindungen, mit denen wir uns im vorhergehenden beschäftigt haben, war dies der Fall, bei anderen dagegen nicht, und die Werte für die Molekulargewichte dieser letzteren Verbindungen bleiben zweifelhaft, so-

lange nicht eine für flüssige und feste Verbindungen anwendbare Methode aufgefunden ist. Ebenso lassen sich die Atomgewichte derjenigen Elemente, welche gasförmigen Verbindungen bilden, aus den Molekulargewichten ableiten. Die Atomgewichte von Elementen, die keine derartigen Verbindungen bilden, müssen natürlich nach anderen Methoden ermittelt werden. Eine ausgezeichnete Methode für die Bestimmung der Atomgewichte solcher Elemente stützt sich auf den Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme, und zur Bestimmung der Molekulargewichte fester Substanzen, die sich ohne Zersetzung lösen, ist neuerdings ein Verfahren in Gebrauch gekommen, welches sich auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung stützt, die durch die Substanz bewirkt wird. Beide Methoden werden in diesem Kapitel kurz beschrieben werden.

Man hat ferner gefunden, dass es für das Gesetz der multiplen Proportionen eine Grenze gibt. Nach diesem Gesetze stehen die Mengen eines Elementes, die sich mit einer bestimmten Menge eines anderen Elementes vereinigen, in einfachen Verhältnissen unter einander. Wieviel Verbindungen aber zwischen zwei Elementen möglich sind, darüber sagt das Gesetz nichts. Eine sorgfältige Untersuchung der Zusammensetzung der Verbindungen führt jedoch zu dem Ergebnis, dass es für die Anzahl der Atome eines Elementes, die sich mit einem Atom eines anderen Elementes verbinden können, eine Grenze gibt. Diese Grenze wird durch die sogenannte *Valenz* der Elemente bestimmt. Beobachtungen über die Zusammensetzung von Verbindungen führten zu der Hypothese der *Atomverkettung*. Diese sogenannte Atomverkettung findet den Gesetzen der Valenz gemäss statt. Die Anordnung der Atome in einem Molekül ist die *Konstitution* einer Verbindung.

Die Valenz ist, wie wir gesehen haben, keine konstante Eigenschaft der Atome. Gegen Sauerstoff haben die Ele-

mente, welche wir bis jetzt studiert haben, die höchste, gegen Wasserstoff die niedrigste Valenz. Gegen die Glieder der Chlorgruppe haben sie im allgemeinen eine mittlere Valenz. Die Valenz gegen Wasserstoff ist in den meisten Fällen konstant, die Valenz gegen Sauerstoff und gegen die Glieder der Chlorgruppe dagegen veränderlich. Zuweilen schwankt sie innerhalb verhältnismässig weiter Grenzen, in der Chlorgruppe z. B. zwischen 1 und 7, in der Schwefelgruppe zwischen 2 und 6, in der Phosphorgruppe zwischen 3 und 5. Die Kenntnis der Valenz der Elemente leistet bei dem Studium der Verbindungen gute Dienste, denn wenn wir die Valenz eines Elementes kennen, so kennen wir im allgemeinen die Zusammensetzung der Verbindungen desselben.

Eine Vergleichung der Atomgewichte der Elemente endlich führte zu der Entdeckung, dass die Eigenschaften der Elemente eine *periodische Funktion dieser Gewichte* sind. Dies ist das grosse *periodische Gesetz* der Chemie, welches eine systematische Einteilung der Elemente nach ihren Atomgewichten und ihren Eigenschaften ermöglicht und welches so viel Licht über die Beziehungen verbreitet, in denen diejenigen Formen der Materie unter einander stehen, die wir als Elemente bezeichnen.

Klassifikation der Elemente und Verbindungen. — Wenn auch das Studium der Verbindungen und der Reaktionen einerseits durch die grosse Anzahl derselben erschwert wird, so wird es andererseits bedeutend erleichtert, wenn die Reaktionen im Lichte der Atomtheorie, der Valenzhypothese und des periodischen Gesetzes betrachtet werden. Dinge, die auf den ersten Blick gar keinen oder nur wenig Zusammenhang erkennen lassen, erscheinen dann als Teile eines allgemeinen Systems. Bei dem Studium der Chemie muss man vor allen Dingen lernen, wie die Elemente und die Verbindungen auf einander einwirken und welche Produkte dabei

gebildet werden. Die Frage nach der Zusammensetzung bietet sich in erster Linie, und erst wenn diese beantwortet ist, kann die Erörterung anderer Fragen unternommen werden. Wir wollen daher die Thatsachen, welche wir bei dem Studium der in den vorhergehenden Kapiteln betrachteten Elemente und Verbindungen kennen gelernt haben, nochmals überblicken.

Wir haben zunächst bemerkt, dass von den Verbindungen eines Elementes im allgemeinen diejenigen die wichtigsten sind, welche es mit Wasserstoff und mit Sauerstoff bildet. Wenn man die höchste Sauerstoffverbindung eines Elementes als das eine Ende einer Reihe betrachtet, so wird das andere Ende durch die Wasserstoffverbindung gebildet. Unter den Verbindungen des Chlors, des Schwefels, des Phosphors und des Siliciums sind diese Endprodukte die folgenden:

Wasserstoffverbindung	Sauerstoffverbindung
HCl	Cl_2O_7
H_2S	$SO_3(S_2O_6)$
H_3P	P_2O_5
H_4Si	$SiO_2(Si_2O_4)$.

Die Valenz gegen Wasserstoff nimmt in der gegebenen Reihenfolge regelmässig zu, die Valenz gegen Sauerstoff dagegen nimmt ab. Mit Wasser bilden diese Oxyde die Säuren $HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4 und H_4SiO_4. Hier beobachtet man die bemerkenswerte Thatsache, dass die Anzahl der Wasserstoffatome in jeder dieser Säuren dieselbe ist wie in den Wasserstoffverbindungen, und dass die Grenze der Sauerstoffaufnahme in allen Fällen mit vier Atomen erreicht ist. Ferner scheint jede der drei ersten Säuren mit einer sogenannten normalen Säure in Zusammenhang zu stehen, die das Chlor, der Schwefel und der Phosphor bilden, indem sich diese Elemente mit einer der Sauerstoffvalenz entsprechenden Anzahl von Hydroxylgruppen vereinigen. Diese normalen Säuren sind:

$$Cl(OH)_7, \quad S(OH)_6, \quad P(OH)_5, \quad Si(OH)_4.$$

Wenn nun eine Chlorverbindung unter geeigneten Umständen oxydiert wird, so ist das Endprodukt Ueberchlorsäure, die wahrscheinlich die der Formel $HClO_4$ entsprechende Zusammensetzung hat. Wenn eine Schwefelverbindung oxydiert wird, so ist das Endprodukt Schwefelsäure H_2SO_4. Das Produkt der vollständigen Oxydation einer Phosphorverbindung ist Phosphorsäure, H_3PO_4, und das Endprodukt der Oxydation einer Siliciumverbindung ist Kieselsäure, H_4SiO_4.

Wenn die genannten Verbindungen reduziert werden, so entstehen als Endprodukte die Wasserstoffverbindungen, aber bevor die Grenze der Reduktion erreicht wird, entstehen Zwischenprodukte. Alle diese Zwischenprodukte sind verhältnismässig unbeständig und alle haben das Bestreben, unter gewöhnlichen Umständen Sauerstoff aufzunehmen und so in beständige Derivate der höchsten Sauerstoffverbindung überzugehen. So verwandeln sich beim Erhitzen Phosphite in Phosphate, Sulfite in Sulfate und Chlorate in Perchlorate. Die Umwandlungen werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2;$$
$$4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4;$$
$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4.$$

Die höchsten Sauerstoffverbindungen sind demnach die beständigsten. Was die Verbindungen der Elemente der Familien IV, V, VI und VII mit den Elementen der Chlorgruppe betrifft, so ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die Mehrzahl derselben durch Wasser unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindungen zersetzt werden.

Die Elemente der Familien IV, V, VI und VII bilden mit den Gliedern der Schwefelgruppe, sowie mit den Gliedern der Stickstoffgruppe nicht so leicht Verbindungen wie mit Wasserstoff, mit Sauerstoff und mit den Gliedern der Chlorgruppe. Diejenigen Elemente, welche, wie Antimon und Wismut, einen basischen Charakter haben, bilden jedoch sehr

charakteristische Verbindungen mit dem Schwefel. Die Schwefelverbindungen haben im allgemeinen eine ähnliche Zusammensetzung wie die Sauerstoffverbindungen desselben Elementes.

Verschiedene Arten von chemischen Reaktionen. — Bei einer chemischen Reaktion findet, wie bereits früher hervorgehoben wurde, entweder eine direkte Vereinigung oder eine direkte Zersetzung statt oder es wirken zwei oder mehr als zwei Elemente oder Verbindungen so auf einander ein, dass zwei oder mehr als zwei neue Verbindungen entstehen. Der letztere Vorgang wird als Metathese oder Zersetzung durch einfache und doppelte Wahlverwandtschaft bezeichnet.

Direkte Vereinigung. — Von jeder dieser drei Arten von Reaktionen haben wir zahlreiche Beispiele kennen gelernt. Als Beispiele von Reaktionen der ersten Art mögen die folgenden angeführt werden:

Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff, die Bildung von Ammoniumchlorid aus Ammoniak und Chlorwasserstoff, die Bildung von Calciumhydroxyd aus Calciumoxyd und Wasser, die Bildung von Stickstoffperoxyd aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff und die Bildung von Schwefelkohlenstoff aus Schwefel und Kohlenstoff.

Was die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor betrifft, so ist zu bemerken, dass der Vorgang eigentlich ebenfalls eine Metathese ist. Der Vorgang ist streng genommen keine direkte Vereinigung. Nach der Molekulartheorie besteht, wie wir gesehen haben, freies Chlor und freier Wasserstoff aus Molekülen, von denen jedes aus zwei Atomen zusammengesetzt ist. Wenn daher diese Elemente zusammengebracht werden, so müssen die Moleküle zuerst in Atome zerfallen, bevor der Akt der Vereinigung vor sich gehen kann. Die beiden Vorgänge werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Cl_2 + H_2 = Cl + Cl + H + H;$$
$$Cl + Cl + H + H = 2HCl.$$

Auch bei der Vereinigung von Chlorwasserstoff und Ammoniak geht wahrscheinlich dem Akt der Vereinigung eine Umgruppierung der Atome voraus. Nach der Ammoniumtheorie wird die Konstitution des Ammoniumchlorids durch die Formel $N\begin{cases}H\\H\\H\\H\\Cl\end{cases}$ ausgedrückt, d. h. es wird angenommen, dass das Chloratom und die vier Wasserstoffatome mit dem Stickstoffatom verbunden sind. Wenn aber eine Verbindung von dieser Konstitution aus Ammoniak und Chlorwasserstoff entstehen soll, so muss zuerst das Molekül des Chlorwasserstoffs in seine Atome zerfallen. Die scheinbare direkte Vereinigung ist daher, soweit wir die Sache beurteilen können, ein viel komplizierterer Vorgang, der wahrscheinlich durch die beiden folgenden Gleichungen auszudrücken ist:

$$NH_3 + HCl = NH_3 + H + Cl;$$
$$NH_3 + H + Cl = NH_4Cl.$$

Alle anderen Fälle von anscheinend direkter Vereinigung sind wahrscheinlich von demselben Charakter, so dass es zweifelhaft ist, ob überhaupt ein Fall einfacher direkter Vereinigung bekannt ist.

Direkte Zersetzung. — Als Beispiele von direkter Zersetzung mögen die folgenden Fälle angeführt werden:

Die Zersetzung von Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff durch Einwirkung von Wärme, die Zersetzung von Ammoniumchlorid in Ammoniak und Chlorwasserstoff, die Zersetzung von Kaliumnitrat in Kaliumnitrit und Sauerstoff durch Wärme, die Zersetzung von Phosphorpentachlorid in das Trichlorid und Chlor durch Wärme, die Zersetzung von Ammoniak in Wasserstoff und Sauerstoff durch fortgesetzte

Einwirkung elektrischer Funken, die Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Strom und die Zersetzung von Jodstickstoff durch Berührung mit einem festen Körper.

Wenn man diese Vorgänge genauer betrachtet, so überzeugt man sich, dass selbst der einfachste derselben nicht in einer einfachen Zersetzung besteht. Denn wenn wir auch annehmen müssen, dass in jedem Falle zunächst die Atome eines oder zweier Elemente frei werden, so müssen wir ebenso annehmen, dass sich diese Atome wieder zu anderen Molekülen von Elementen oder Verbindungen vereinigen. Bei der Zersetzung von Quecksilberoxyd z. B. erhalten wir Quecksilber und Sauerstoff. Die Quecksilberatome vereinigen sich, soviel wir wissen, nicht unter einander, wohl aber die Sauerstoffatome. Der ganze Vorgang besteht also in einer Zersetzung und einer nachfolgenden Vereinigung, was durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:

$$2HgO = Hg + Hg + O + O;$$
$$Hg + Hg + O + O = Hg + Hg + O_2.$$

Bei der Zersetzung des Phosphorpentachlorids werden wahrscheinlich zunächst von jedem Molekül zwei Atome Chlor abgegeben, wodurch je ein Molekül Trichlorid entsteht. Die Chloratome vereinigen sich dann zu Molekülen:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl + Cl;$$
$$PCl_3 + Cl + Cl = PCl_3 + Cl_2.$$

Aehnliche Bemerkungen gelten für alle anderen Fälle direkter Vereinigung.

Metathese. — Dies ist die gewöhnliche Art von chemischen Vorgängen und, wie aus dem Gesagten hervorgeht, existiert kein wesentlicher Unterschied zwischen der direkten Vereinigung und der direkten Zersetzung einerseits und der Metathese andererseits. Die meisten Reaktionen, mit denen wir uns beschäftigt haben, gehören zu der letzteren Art,

z. B. die Bildung von Salzen durch Einwirkung von Basen auf Säuren, die Bildung der Sulfide von Arsen, Antimon und Wismut durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Verbindungen dieser Elemente, die Bildung freier Chlorwasserstoffsäure und freier Salpetersäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloride und Nitrate, die Bildung von Kohlendioxyd und Stickstofftrioxyd durch Einwirkung von Säuren auf Karbonate und Nitrite und die Bildung von Ammoniak durch Einwirkung von Kalk auf Ammoniumsalze. Verwickeltere Vorgänge dieser Art, die wir kennen gelernt haben, sind unter anderen die folgenden. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumjodid entsteht Kaliumsulfat, Jodwasserstoff, freies Jod, Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Wasser entsteht Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wasser entsteht Phosphorsäure und Chlorwasserstoff. Auch die Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Siliciumdioxyd und Kohle ist hier zu erwähnen. Einer der einfachsten Vorgänge dieser Art ist die Bildung von Wasserstoff und Kaliumchlorid aus Kalium und Chlorwasserstoffgas. Das Molekulargewicht des Kaliums ist nicht bekannt. Wenn wir jedoch annehmen, dass das Molekül aus zwei Atomen besteht, so muss der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$K_2 + 2HCl = 2KCl + H_2.$$

Etwas verwickelter ist schon die folgende Reaktion:

$$KJ + HCl = KCl + HJ.$$

Aehnlich wie diese, jedoch noch etwas verwickelter, verlaufen die folgenden Reaktionen:

$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O;$$
$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl.$$

Ursache der chemischen Reaktionen. — Die letzte Ursache der chemischen Reaktionen stellen wir uns als eine

Art Anziehungskraft vor, die zwischen verschiedenen Elementen in verschiedenem Grade wirksam ist. Wenn irgend welche Elemente oder Verbindungen unter gewissen Bedingungen zusammengebracht werden, so streben die Elemente stets die beständigste Verbindung zu bilden, welche unter den gegebenen Bedingungen möglich ist. So sind z. B. Kaliumsulfat und Wasser beständigere Verbindungen von Kalium, Schwefel und Sauerstoff und von Wasserstoff und Sauerstoff, als Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd unter den Bedingungen, unter denen sich die letzteren Verbindungen in die ersteren verwandeln. Ebenso ist unter den Bedingungen, unter denen sich die Umwandlung vollzieht, das aus Kaliumchlorid und Jodwasserstoff bestehende System beständiger als das aus Kaliumjodid und Chlorwasserstoff bestehende System. Warum das eine System beständiger ist als das andere, wissen wir nicht, weil wir nicht wissen, welche Beziehungen zwischen den Atomen im Molekül existieren. Es ist zweckmässig, sich die Ursache, welche bewirkt, dass sich die Atome vereinigen, als *chemische Affinität* zu denken. Manche Elemente haben eine grössere, andere eine geringere Affinität zu einander. Die Affinität des Chlors für Wasserstoff ist z. B. viel stärker als die Affinität des Chlors für Stickstoff oder für Sauerstoff. Wegen des komplizierten Charakters der meisten chemischen Reaktionen ist es jedoch sehr schwierig, die Affinitäten der Elemente zu messen und man hat bis jetzt in dieser Richtung nur geringe Fortschritte gemacht. Und doch bildet die chemische Affinität einen Hauptgegenstand des Studiums der chemischen Erscheinungen überhaupt.

Die ideale chemische Reaktion. — Wenn zwei Verbindungen auf einander einwirken und zwei neue Verbindungen bilden, so müssen, wie wir gesehen haben, stets verschiedene Kräfte wirksam sein. Wir wollen annehmen, die

beiden Verbindungen A B und C D wirkten im gasförmigen Zustand auf einander ein und es entständen die ebenfalls gasförmigen Verbindungen B C und A D. Bei dem normalen Verlauf einer solchen Reaktion würden sich nicht nur die beiden Verbindungen B C und A D bilden, sondern in dem resultierenden System würden auch die Verbindungen A B und C D vorhanden sein, weil A sowohl für B als auch für D und weil C sowohl für D als auch für B Affinität besitzt. Es sind also in dem System die Affinität von A für B, die von A für D, die Affinität von C für D und die von C für B wirksam. Da dieselben gleichzeitig wirksam sind, so tritt Gleichgewicht ein, wenn sich gewisse Mengen der vier möglichen Verbindungen gebildet haben und diese Mengen hängen vor allen Dingen von der relativen Stärke der verschiedenen Affinitäten ab. Dasselbe gilt für den Fall, wenn zwei Substanzen in Lösung auf einander wirken und zwei Produkte bilden, welche ebenfalls löslich sind. Hier ist der Prozess in keiner Richtung vollständig, sondern es entsteht ein Gleichgewichtszustand zwischen den vier möglichen Verbindungen.

Einfluss der Masse. — Das Verhältnis der Mengen der Produkte, welche in einem bestimmten Falle entstehen, wird bedeutend von den relativen Massen der auf einander einwirkenden Substanzen beeinflusst. Wenn z. B. Schwefelsäure im Ueberschuss auf Kaliumnitrat einwirkt, so entsteht saures Kaliumsulfat, $KHSO_4$, und Salpetersäure. Wenn dagegen ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure auf saures Kaliumsulfat einwirkt, so entsteht Schwefelsäure und Kaliumnitrat. Dem Studium der *Massenwirkung* hat man neuerdings grosse Aufmerksamkeit zugewandt und man hat gefunden, dass diese Einwirkung bei den chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle spielt. Man hat das Gesetz aufgestellt, dass *die chemische Wirkung der aktiven Masse jeder an dem Vorgang teilnehmenden Substanz proportional ist.* Die Um-

setzung zweier Substanzen zu zwei neuen würde daher nicht vollständig sein können, wenn die Bedingungen, unter denen sie stattfindet, solche sind, dass die neuen Substanzen auf einander einwirken können. Wenn dagegen ein grosser Ueberschuss der einen der beiden Substanzen genommen wird, so kann die Reaktion annähernd vollständig sein.

Reaktionen können vollständig sein, wenn eins der entstehenden Produkte unlöslich oder flüchtig ist. — Wenn zwei Substanzen, die durch gegenseitige Einwirkung auf einander ein unlösliches Produkt bilden können, zusammengebracht werden, so findet in der Regel die Reaktion statt und dieselbe ist vollständig. Wir können uns vorstellen, dass, wenn die Substanzen zusammengebracht werden, durch die gegenseitige Einwirkung derselben auf einander sofort eine geringe Menge der unlöslichen Verbindung entsteht. Wenn dieses Produkt löslich wäre, so würde die Reaktion aufhören, bevor sie vollständig ist, weil dieses neue Produkt selbst seine Wirkung auf das System ausüben würde. Da sie jedoch unlöslich ist, so wird sie aus der Wirkungssphäre ausgeschieden und dieselbe Reaktion, welche die Bildung der ersten Teilchen verursachte, kann sich wiederholen, und so weiter, bis die Reaktion vollständig ist. Ein Beispiel dieses Vorgangs bildet die Einwirkung von Schwefelsäure auf gelöstes Bariumchlorid. Die beiden Substanzen wirken in der durch folgende Gleichung ausgedrückten Weise auf einander ein:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 + Aq = BaSO_4 + HCl + Aq.$$

Das Symbol Aq soll andeuten, dass die Reaktion in Lösung vor sich geht. Wenn Bariumsulfat löslich wäre, so würden sämtliche vier Substanzen, Bariumchlorid, Schwefelsäure, Bariumsulfat und Salzsäure in der Lösung vorhanden sein, sobald das Gleichgewicht eingetreten ist. Weil es aber unlöslich ist, so wird es ausgeschieden, und es bilden sich neue Mengen, so lange die erforderlichen Substanzen in der Lösung

vorhanden sind, d. h. bis entweder alles Bariumchlorid zersetzt oder bis alle Schwefelsäure ausgeschieden ist. Vorgänge, bei denen sich unlösliche Verbindungen oder Niederschläge bilden, gehören zu den gewöhnlichsten Reaktionen, die namentlich bei den verschiedenen Operationen der analytischen Chemie vielfache Anwendung finden.

Wenn ferner zwei Substanzen, die ein flüchtiges Produkt bilden können, zusammengebracht werden, so findet in der Regel die Reaktion statt, und zwar ist dieselbe vollständig. Der Grund, weshalb eine derartige Reaktion vollständig ist, ist derselbe wie in dem Falle der Bildung einer unlöslichen Verbindung. Die Teile des flüchtigen Produktes, welche nach und nach entstehen, werden ausgeschieden und die Reaktion, welche die Bildung derselben veranlasste, schreitet so lange fort, als die erforderlichen Substanzen vorhanden sind. Beispiele dieses Vorgangs bilden das Freiwerden von Chlorwasserstoff aus einem Chlorid durch Einwirkung von Schwefelsäure, das Freiwerden von Kohlendioxyd durch Einwirkung einer Säure auf ein Karbonat und das Freiwerden von Ammoniak durch Einwirkung von gebranntem Kalk auf Ammoniumchlorid.

Ein interessantes Beispiel des vereinigten Einflusses der Masse und der Flüchtigkeit auf das Produkt bildet die Einwirkung von glühendem Eisen auf überschüssigen Wasserdampf und die Einwirkung des Eisenoxyds auf überschüssigen Wasserstoff. Wenn Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Die entstehenden Produkte sind Eisenoxyd und freier Wasserstoff. Wenn dagegen Wasserstoff über erhitztes Eisenoxyd geleitet wird, so findet die umgekehrte Reaktion statt:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O.$$

Bei der ersten Reaktion wird infolge des Ueberschusses von Wasserdampf, welcher immer vorhanden ist, fortwährend

Wasserstoff gebildet und fortwährend entfernt. Ohne Zweifel wirkt der gebildete Wasserstoff etwas auf das Oxyd ein, aber die andere Reaktion findet stets in grösserem Umfang statt. Die umgekehrte Reaktion findet statt, wenn das Oxyd in einem Ueberschuss von Wasserstoff erhitzt wird. Die Hauptreaktion, welche in diesem Fall stattfindet, besteht in der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd. Der entstehende Wasserdampf wird sofort weggeführt und infolge dessen schreitet die Reduktion des Eisenoxyds fort.

Thermochemisches Studium der Affinität. — Wenn eine Menge Wasserstoff und eine Menge Chlor aus isolierten ruhenden Atomen bestände und wenn nach der Vereinigung sowohl die Moleküle, als auch die Atome, aus denen sie bestehen, in Ruhe wären, so würde die bei dem Vorgang der Vereinigung auftretende Wärme aus der Umwandlung der potentiellen Energie der Atome in kinetische Energie entspringen und dieselbe würde ein Mass für die von den Atomen ausgeübte Affinität sein. Von diesen Bedingungen ist aber vielleicht keine einzige, die Mehrzahl derselben sicher nicht erfüllt. Wir haben hinreichende Beweise für die Annahme, dass der freie Wasserstoff und das freie Chlor nicht aus isolierten Atomen bestehen. Die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff besteht daher, wie bereits auseinander gesetzt wurde, nicht in einer einfachen Vereinigung von Atomen, sondern bevor diese Vereinigung stattfinden kann, müssen die Moleküle des Wasserstoffs und die Moleküle des Chlors in ihre Atome zerlegt werden. Die bei der Reaktion entwickelte Wärme ist daher nicht einfach die durch den Vorgang der Vereinigung von Wasserstoff und Chor erzeugte Wärme, sondern sie ist diese Wärme vermindert um diejenige, welche erforderlich ist, um die Moleküle des Wasserstoffs und die Moleküle des Chlors in Atome zu zerlegen. Die gemessene Wärme ist der Un-

terschied zwischen zwei Wärmemengen, und wir haben kein Mittel, dieselben einzeln zu bestimmen. Dies gilt für jede chemische Reaktion. Die bei der Reaktion entwickelte oder absorbierte Wärme ist der Unterschied zwischen zwei oder mehr als zwei Wärmemengen und sie ist daher kein Mass der Affinität.

Nichtsdestoweniger können wir durch das Studium der bei den chemischen Reaktionen auftretenden Wärmemengen einiges über die Beziehungen lernen, in denen die Affinitäten der Elemente zu einander stehen. Eine Untersuchung der bei der Bildung von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff entwickelten Wärmemengen hat z. B. zu folgenden Ergebnissen geführt:

$$[H_2, Cl_2] = 2[H, Cl] - [H, H] - [Cl, Cl] = 44{,}000^0$$
$$[H_2, Br_2] = 2[H, Br] - [H, H] - [Br, Br] = 16{,}880^0$$
$$[H_2, J_2] = 2[H, J] - [H, H] - [J, J] = 12{,}072^0.$$

Die Bedeutung dieser drei Gleichungen mag an der ersten erläutert werden. Die Bedeutung derselben ist die folgende. Bei der Bildung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff aus einem Molekül Chlor und einem Molekül Wasserstoff werden 44,000° entwickelt. Diese Wärmemenge ist der Unterschied zwischen derjenigen Menge, welche bei der Vereinigung von zwei Atomen Wasserstoff mit zwei Atomen Chlor entwickelt wird, und derjenigen Menge, welche bei der Zersetzung eines Moleküls Wasserstoff in zwei Atome und bei der Zersetzung eines Moleküls Chlor in zwei Atome absorbiert wird. Die durch den Versuch ermittelten Zahlen sind den Affinitäten von Chlor, Brom und Jod für Wasserstoff nicht proportional, aber höchst wahrscheinlich ändern sich die Affinitäten in derselben Reihenfolge.

In verwickelteren Fällen sind die Schwierigkeiten noch bedeutend grösser, und es ist daher unmöglich, die Affinitäten der Atome vermittelst der bei den Reaktionen entwickelten Wärme zu messen.

Wert der thermochemischen Messungen. — Obgleich

sich die Affinitäten der Elemente zu einander nicht durch thermochemische Messungen direkt bestimmen lassen, sind diese Messungen nichtsdestoweniger wertvoll, weil sie einen direkten Zusammenhang zwischen der Menge der entwickelten Wärme und dem Charakter der Reaktion, welche in einem bestimmten Falle stattfindet, erkennen lassen. In dem angeführten Falle z. B. erkennt man, dass die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs grösser ist als die Bildungswärme des Bromwasserstoffs und dass diese grösser ist als die Bildungswärme des Jodwasserstoffs. Nun findet, wie auf S. 118 gesagt wurde, im allgemeinen diejenige exothermische Reaktion statt, welche von der stärksten Wärmeentwickelung begleitet ist. Wenn daher bei einem chemischen Vorgang sowohl Chlorwasserstoff als auch Bromwasserstoff entstehen könnte, so würde jedenfalls der erstere in grösserer Menge entstehen.

Neutralisationswärme. Avidität der Säuren. — Auch die Messung der Neutralisationswärme von Säuren und Basen hat sich bei dem Studium des allgemeinen Affinitätsproblems als nützlich erwiesen. Die bei diesen Messungen befolgte Methode besteht darin, dass man die Wärme bestimmt, welche entwickelt wird, wenn äquivalente Mengen verschiedener Säuren durch dieselbe Base und äquivalente Mengen verschiedener Basen durch dieselbe Säure neutralisiert werden. Wenn man die Wärme kennt, welche in den Reaktionen zwischen den verschiedenen Säuren und Basen entwickelt wird, so ist es möglich zu bestimmen, was stattfinden muss, wenn Säuren auf Salze einwirken, deren Zersetzung sich nicht durch Entstehung eines Niederschlags oder durch Entweichen eines Gases bemerkbar macht. Wenn z. B. Salpetersäure auf Natriumsulfat in Lösung einwirkt, so sind verschiedene Umwandlungen möglich, die durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden.

(1) $Na_2SO_4 + HNO_3 = NaHSO_4 + NaNO_3$;

(2) $Na_2SO_4 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NaNO_3$;
(3) $2Na_2SO_4 + 4HNO_3 = Na_2SO_4 + 2NaNO_3 + H_2SO_4 + 2HNO_3$.

Da alle an diesen Reaktionen teilnehmenden Substanzen in Wasser löslich sind und die Reaktionen in wässerigen Lösungen vor sich gehen, so ist es offenbar nicht möglich, mit Hilfe der gewöhnlichen Mittel zu entscheiden, welche von diesen Reaktionen stattfindet. Durch Messung der entwickelten Wärme hat man jedoch nachgewiesen, dass sich in diesem und in allen ähnlichen Fällen die Base auf die beiden Säuren verteilt und dass im allgemeinen zu der einen Säure eine grössere Menge geht, als zur anderen. Es ist ferner möglich, die Verteilung der Base zwischen die beiden Säuren zu messen und so erhält man Messungen der relativen Stärken von Säuren. Die Zahlen, welche die in dieser Weise gemessenen Stärken von Säuren bezeichnen, heissen die *Aviditäten der Säuren.* In dem angeführten Beispiel hat man gefunden, dass in einer verdünnten wässerigen Lösung zwei Drittel des Natriums auf die Salpetersäure kommen und ein Drittel auf die Schwefelsäure. Die Avidität der Salpetersäure ist also doppelt so gross als die der Schwefelsäure. Von allen Säuren, die untersucht worden sind, haben Salpetersäure und Salzsäure die grösste Avidität. Bezeichnet man dieselbe mit 100, so geben die folgenden Zahlen die Aviditäten von einigen anderen Säuren an:

Säuren.	Avidität.
Salpetersäure	100
Salzsäure	100
Bromwasserstoffsäure	89
Jodwasserstoffsäure	79
Schwefelsäure	49
Selensäure	45
Fluorwasserstoffsäure	5
Borsäure	1

Säuren.	Avidität.
Kieselsäure	0
Blausäure	0.

Die Zahlen beziehen sich auf äquivalente Mengen der Säuren, d. h. auf Mengen, die durch gleiche Mengen einer Base neutralisiert werden können. So wird z. B. 1 Molekül Salpetersäure, HNO_3, durch 1 Molekül Natriumhydroxyd, NaOH, neutralisiert, aber nur $\frac{1}{2}$ Molekül Schwefelsäure wird durch 1 Molekül Natriumhydroxyd neutralisiert und nur $\frac{1}{3}$ Molekül Orthophosphorsäure würde durch dieselbe Menge der Base neutralisiert werden. Man sagt daher, ein Molekül Salpetersäure sei einem halben Molekül Schwefelsäure und einem Drittel Molekül Orthophosphorsäure äquivalent.

Es ist augenblicklich unmöglich, eine genaue Interpretation der erwähnten Resultate zu geben, allein es hat den Anschein, als ob die angeführten Zahlen die numerischen Beziehungen einer allen Säuren gemeinsamen Eigenschaft ausdrücken, die man als die Stärke der Säuren zu bezeichnen pflegt. Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn die Säuren und Basen von anderen Gesichtspunkten aus betrachtet werden.

Andere Methoden zur Bestimmung der Avidität der Säuren. — Ausser der thermochemischen gibt es noch einige andere Methoden, nach denen man die Einwirkung der Säuren auf Basen studiert hat. Hierher gehören die volumchemische Methode, die optische Methode, die Einwirkung von Säuren auf unlösliche Salze und die elektrische Methode. Sämtliche Methoden stimmen darin überein, dass der von verschiedenen Säuren unter denselben Bedingungen ausgeübte Einfluss verglichen und so ihre Avidität oder der sogenannte *spezifische Affinitätskoeffizient* gemessen wird.

(1) Die volumchemische Methode stützt sich auf die Thatsache, dass chemische Prozesse, die in homogenen Flüssigkeiten verlaufen, in der Regel Volumveränderungen bewirken. »So wurde das spezifische Gewicht einer ungefähr

normalen Natronlösung gleich 1.04051 gefunden; das einer äquivalenten Schwefelsäure war 1.02970, das einer gleichfalls äquivalenten Salpetersäure 1.03089. Als gleiche Volume von Natron mit jeder der Säuren gemischt wurden, fand sich das spezifische Gewicht der Natriumsulfatlösung zu 1.02959 und das der Nitratlösung zu 1.02633. Als endlich zur Natriumsulfatlösung (2 Vol.) ein Aequivalent (1 Vol.) Salpetersäure gefügt wurde, fand sich das spezifische Gewicht 1.02781*).« Mit Hilfe dieser Zahlen lässt sich bestimmen, in welchem Umfang die Salpetersäure auf das Sulfat einwirkt, und ermitteln, wie sich die Base auf die beiden Säuren verteilt. Die nach dieser Methode erzielten Resultate stimmen im allgemeinen mit den nach der thermochemischen Methode erzielten überein.

(2) Bei Anwendung der optischen Methode wird der Brechungskoeffizient von verschiedenen Lösungen bestimmt und die Veränderung beobachtet, welche eintritt, wenn man die Lösungen vermischt. Hierdurch wird es ermöglicht, über den Charakter der in den Lösungen stattfindenden Reaktionen Schlüsse zu ziehen.

(3) Die Methode, welche sich auf die Einwirkung von Säuren auf unlösliche Salze stützt, mag an einem Beispiel erläutert werden. Eine abgewogene Menge Calciumoxalat wird mit äquivalenten Mengen verschiedener Säuren in verdünnten Lösungen behandelt und dann die Menge des in einer bestimmten Zeit gelösten Salzes bestimmt. Aus diesen Mengen lassen sich dann die spezifischen Affinitätskoeffizienten berechnen.

(4) Die einfachste von allen Methoden ist die elektrische. Dieselbe besteht darin, dass man das Leitungsvermögen von Lösungen von verschiedenem Grade der Verdünnung bestimmt. Man erhält auf diese Weise Zahlen, welche unter einander

*) Ostwald, Allgemeine Chemie, II. 654.

in demselben Verhältnis stehen wie diejenigen, welche die Affinitätskoeffizienten ausdrücken.

Es ist nicht möglich, hier diese Methoden in ihren Einzelheiten zu beschreiben. Es mag nur noch hervorgehoben werden, dass, wenn die Säuren und die Basen nach den angeführten Methoden verglichen werden, sich eine bedeutende Verschiedenheit derselben bemerkbar macht und dass die Reihenfolge, in welche sie nach den Ergebnissen der verschiedenen Methoden angeordnet werden, stets im wesentlichen dieselbe ist.

Studium der chemischen Zersetzungen. — Jede chemische Vereinigung ist, wie wir gesehen haben, mit der Zersetzung von Molekülen verbunden, so dass es unmöglich ist, die beiden Vorgänge der Vereinigung und der Zersetzung vollständig zu trennen. Es gibt jedoch einige verhältnismässig einfache Fälle von Zersetzung, welche besonders sorgfältig studiert worden sind und die zu wichtigen Ergebnissen geführt haben. Die interessantesten sind diejenigen Fälle von Zersetzung, welche als *Dissociation* und als *Elektrolyse* bezeichnet werden. Manche chemische Zersetzungen werden durch Erschütterung der Masse, also durch einen mechanischen Einfluss, hervorgebracht, allein gerade die Unbeständigkeit der Verbindungen, welche diese Zersetzungen ermöglicht, macht zugleich ein erfolgreiches Studium der Erscheinungen unmöglich.

Dissociation. — Manche Verbindungen erleiden eine Zersetzung, wenn sie auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt werden. Wasser wird z. B. zum Teil in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt, wenn es auf 1000° erhitzt wird, Ammoniumchlorid zerfällt in Ammoniak und Chlorwasserstoff, Phosphorpentachlorid in Trichlorid und Chlor, Stickstoffperoxyd von der Formel N_2O_4 verwandelt sich in die einfachere Verbindung von der Formel NO_2, u. s. w. Ein sorgfältiges

Studium derartiger Vorgänge hat zu folgenden Resultaten geführt: (1) Die Zersetzung findet allmählich statt; (2) der Grad der Zersetzung hängt von der Temperatur und dem Druck ab und ist für dieselbe Verbindung für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Druck stets derselbe; (3) wenn die bei einer gewissen Temperatur mögliche Dissociation bewirkt und dann die Temperatur erniedrigt wird, so vereinigen sich die Bestandteile wieder in einem solchen Umfang, dass das Gleichgewicht bei der niedrigeren Temperatur hergestellt wird.

Bei einer Dissociation durch Wärme schreitet also die Zersetzung mit steigender Temperatur immer weiter fort und schliesslich ist dieselbe vollständig. Wird dann die Temperatur mehr und mehr erniedrigt, so verbinden sich die Bestandteile wieder nach und nach zu der ursprünglichen Verbindung, bis schliesslich bei der ursprünglichen Temperatur auch die ursprüngliche Verbindung wieder vollständig zurückgebildet ist.

Die Dissociationserscheinungen lassen sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie erklären. Nach dieser Theorie bewegen sich die Moleküle eines Gases bei einer bestimmten Temperatur mit verschiedenen Geschwindigkeiten, aber die mittlere Geschwindigkeit sämtlicher Moleküle ist bei derselben Temperatur stets dieselbe. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass die Bewegung der Atome in den Molekülen an der Bewegung der Moleküle selbst teilnimmt, so dass sich in den Molekülen, die die grösste Geschwindigkeit besitzen, auch die Atome am schnellsten bewegen und dass daher in diesen Molekülen zuerst eine Zersetzung stattfindet. Wenn ein zusammengesetztes Gas erhitzt wird, so können wir uns leicht vorstellen, dass selbst bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur die Geschwindigkeit einiger Moleküle hinreicht, um die Zersetzung derselben zu bewirken. Wenn aber die mittlere Geschwindigkeit sämtlicher Moleküle bei einer

gegebenen Temperatur konstant ist, so muss auch der Grad der Zersetzung für diese Temperatur konstant sein. Da sich aber die Moleküle in allen möglichen Richtungen bewegen und fortwährend zusammenstossen, so kann ein Molekül, welches in einem Augenblick zersetzt wird, im nächsten Augenblick wieder zurückgebildet werden, und ein nicht zersetztes Molekül kann eine Geschwindigkeit bekommen, die zur Zersetzung desselben hinreicht. Wenn nun auch, wie man annimmt, diese Umwandlungen bei jeder Temperatur fortwährend stattfinden, so ist doch, wie bereits gesagt wurde, die Anzahl der Moleküle, die in einer gegebenen Masse bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck zersetzt werden, stets dieselbe. Je höher also die Temperatur ist, desto grösser ist die Anzahl der Moleküle, die sich in demjenigen Zustand befinden, welcher die Zersetzung derselben bewirkt. Wenn diejenige Temperatur erreicht ist, bei welcher ebenso viel Moleküle gebildet als zersetzt werden, dann ist die Verbindung zur Hälfte zersetzt. Bei jeder Temperatur tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Wenn eins der Zersetzungsprodukte entfernt wird, so werden offenbar die Bedingungen vollständig geändert. Dann würde die Möglichkeit der Wiedervereinigung ausgeschlossen sein und die vollständige Zersetzung würde bei einer niedrigeren als derjenigen Temperatur bewirkt werden können, welche für die vollständige Zersetzung bei dem eigentlichen Dissociationsprozess erforderlich ist.

Dissociation findet auch in einigen Lösungen statt, wenn die Temperatur gesteigert wird. Die Erscheinung ist im wesentlichen dieselbe wie die Dissociation von Gasen und muss auch in derselben Weise erklärt werden, d. h. durch die Annahme, dass sich die Atome und die Moleküle in verschiedenen Teilen der Lösung mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen und dass eine fortwährende Zersetzung der Verbindung und Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte stattfindet.

Elektrolyse. — Eine der ersten chemischen Erscheinungen, die wir studiert haben, war die Wirkung des elektrischen Stroms auf Wasser, durch welche es in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Die Zersetzung einer chemischen Verbindung durch den elektrischen Strom, welches ein sehr gewöhnlicher Vorgang ist, wird als *Elektrolyse* bezeichnet. Bei der Zersetzung des Wassers erscheint der Wasserstoff am negativen Pol und der Sauerstoff am positiven Pol der Batterie. Wenn die Chlorwasserstoffsäure in dieser Weise zersetzt wird, so scheidet sich der Wasserstoff ebenfalls am negativen Pol, das Chlor am positiven Pol ab. Ferner hat man gefunden, dass bei der Zerlegung von Salzen durch Elektrolyse das Metall am negativen Pol abgeschieden wird, während die Säure oder die Zersetzungsprodukte derselben am positiven Pol abgeschieden werden. Die chemischen und die elektrischen Erscheinungen stehen ohne Zweifel in Zusammenhang, was aber die Natur dieses Zusammenhanges ist, ist nicht bekannt. Man nahm früher an, dass diejenigen Elemente, welche bei der Elektrolyse am negativen Pol erscheinen, dieses deshalb thun, weil sie mit positiver Elektrizität geladen sind, und dass diejenigen Elemente, welche am positiven Pol erscheinen, dieses deshalb thun, weil sie mit negativer Elektrizität geladen sind. Daher wurden die Elemente in *elektropositive* und *elektronegative* eingeteilt. Diejenigen Elemente, welche wir säurebildende Elemente nennen, sind in diesem Sinne *elektronegativ*, während Wasserstoff und die basenbildenden Elemente *elektropositiv* sind. Die Elektrolyse einer chemischen Verbindung ist nicht immer eine einfache Zersetzung in zwei Bestandteile. Bei der Zersetzung von Kupfersulfat, $CuSO_4$, wird z. B. das Kupfer am negativen Pol abgeschieden, dagegen scheidet sich am positiven Pol nicht eine Verbindung von der Formel SO_4 ab. Dieselbe zerfällt, wenn sie sich überhaupt bildet, in Sauerstoff und Schwefeltrioxyd und das letztere vereinigt sich mit Wasser

zu Schwefelsäure. Am positiven Pol treten daher gleichzeitig Sauerstoff und Schwefelsäure auf. Diese Vorgänge lassen sich in folgender Weise ausdrücken:

$$CuSO_4 = Cu + SO_4;$$
$$SO_4 = SO_3 + O;$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme und den Atomgewichten. — Es wurde bereits erwähnt, dass sich die Atomgewichte vermittelst einer Methode bestimmen lassen, die sich auf Beziehungen zwischen diesen Gewichten und der spezifischen Wärme stützen. Wenn gleiche Gewichte verschiedener Elemente genau derselben Wärmequelle ausgesetzt werden, so brauchen dieselben, wie man gefunden hat, verschieden lange Zeiten, um auf dieselbe Temperatur erwärmt zu werden. Wenn die Temperatur eines Pfundes Wasser und eines Pfundes Quecksilber durch die Einwirkung derselben Wärmequelle um 10, 20 oder 30 Grad erhöht werden soll, so erfordert die Temperaturerhöhung des Wassers 32mal soviel Zeit, folglich auch 32mal soviel Wärme als die entsprechende Temperaturerhöhung des Quecksilbers. Das Verhältnis der Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur einer bestimmten Menge einer Substanz um eine gewisse Anzahl von Graden zu erhöhen, zu derjenigen Wärmemenge, welche erforderlich ist, um dieselbe Menge Wasser um dieselbe Anzahl von Graden zu erhöhen, nennt man die spezifische Wärme dieser Substanz. Die spezifische Wärme des Quecksilbers ist z. B. $\frac{1}{32}$ oder 0.03332. Die spezifische Wärme des Goldes ist 0.03244, die des Zinks 0.0955, die des Silbers 0.057 und die des Kupfers 0.0952.

Wenn man nun die festen Elemente in Beziehung auf ihre spezifischen Wärmen untersucht, so ergibt sich, dass die Zahlen, welche die spezifischen Wärmen ausdrücken, in einer sehr einfachen Beziehung zu den Atomgewichten bestehen. Dieselbe ergibt sich aus den folgenden Beispielen:

Element	Sp. Wärme	Atomgewicht
Silber	0.0570 . . .	107.66
Zink	0.0955 . . .	65.1
Kadmium . . .	0.0567 . . .	111.7
Kupfer	0.0952 . . .	63.18
Zinn	0.0562 . . .	117.4

Man wird sich leicht überzeugen, dass die Atomgewichte den spezifischen Wärmen umgekehrt proportional sind:

$$107.66 : 65.1 = 0.0955 : 0.0570;$$
$$111.7 : 63.18 = 0.0952 : 0.0567;$$
$$107.66 : 117.4 = 0.0562 : 0.0570; \text{ u. s. w.}$$

Diese Proportionen sind allerdings nur annähernd richtig, was nicht zu verwundern ist, da die Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte und der spezifischen Wärmen nicht vollkommen und daher beide Reihen von Zahlen nicht ganz fehlerfrei sind. Jedenfalls sind die Zahlen hinreichend genau, um einen Zusammenhang zwischen den beiden Gruppen von Zahlen erkennen zu lassen. Dieser Zusammenhang lässt sich auch so aussprechen: *Das Produkt aus dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme ist konstant.* Es ist z. B.

$$107.66 \times 0.057 = 6.14;$$
$$65.1 \times 0.0955 = 6.22;$$
$$111.7 \times 0.0567 = 6.33;$$
$$63.18 \times 0.0952 = 6.01;$$
$$117.4 \times 0.0562 = 6.51.$$

Die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um solche Mengen von Elementen, die den Atomgewichten proportional sind, um dieselbe Anzahl von Graden zu erwärmen, ist also in allen Fällen dieselbe. Wir wollen annehmen, die Atomgewichte zweier Elemente seien 2 und 4. Dann würden sich die spezifischen Wärmen derselben wie 2:1 verhalten, d. h. um die Temperatur einer bestimmten Menge desjenigen Elementes, dessen Atomgewicht 2 ist, um eine gewisse Anzahl von Graden zu erhöhen, würde doppelt so viel Wärme er-

forderlich sein als zur Erhöhung der Temperatur der gleichen Menge des anderen Elementes um dieselbe Anzahl von Graden. Um aber solche Massen dieser beiden Elemente, die den Atomgewichten derselben proportional sind, um dieselbe Anzahl von Graden zu erwärmen, würde dieselbe Wärmemenge erforderlich sein. Dies lässt sich in folgender Weise aussprechen:

Die Atome aller Elemente haben dieselbe Wärmekapazität.

Dies ist nur ein anderer Ausdruck für die Thatsache, dass zur Erhöhung der Temperatur des Atoms um einen Grad stets dieselbe Wärmemenge erforderlich ist.

Wenn wir nun das konstante Produkt aus Atomgewicht und spezifische Wärme gleich 6.4 annehmen, was ungefähr dem Mittel aus den verschiedenen gefundenen Werten entspricht, so müssen wir offenbar eine Zahl erhalten, die annähernd das Atomgewicht eines Elementes angibt, wenn wir die Zahl 6.4 durch die spezifische Wärme dieses Elementes dividieren. Bezeichnet man das Atomgewicht mit A und die spezifische Wärme mit C, so ist

$$A = \frac{6.4}{C}.$$

Wenn es keine Ausnahmen von diesem Gesetz gäbe, so hätte man, um das Atomgewicht eines Elementes zu ermitteln, weiter nichts zu thun, als die spezifische Wärme desselben zu bestimmen und die Zahl 6.4 durch dieselbe zu dividieren. Das Resultat wird ziemlich genau das Atomgewicht angeben. Nachdem man auf diese Weise das Atomgewicht annähernd richtig ermittelt hat, bietet es keine Schwierigkeit, den genauen Wert desselben mit Hilfe der chemischen Analyse zu bestimmen. Leider gibt es aber einige Ausnahmen von dem Gesetz.

Ausnahmen vom Gesetz der spezifischen Wärmen. — Die Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium bilden Aus-

nahmen von dem Gesetz der spezifischen Wärmen, wie es oben ausgesprochen worden ist. Bei gewöhnlicher Temperatur befolgen sie das Gesetz nicht. Mit steigender Temperatur ändert sich jedoch die spezifische Wärme dieser Elemente merklich und beim Kohlenstoff und Silicium wird schliesslich eine Temperatur erreicht, oberhalb deren keine merkliche Veränderung mehr stattfindet. Die spezifische Wärme des Diamants ist z. B. 0.441 bei 600° und 0.449 bei 985°, die spezifische Wärme des Siliciums 0.201 bei 185° und 0.203 bei 332°. Bei diesen Temperaturen befolgen diese Elemente das Gesetz. Eingehende Studien über diesen Gegenstand haben zu dem Ergebnis geführt, dass das Gesetz abgeändert und in folgender Weise ausgesprochen werden muss:

Die spezifischen Wärmen der Elemente ändern sich mit der Temperatur, aber für jedes Element existiert eine bestimmte Temperatur, oberhalb deren die Aenderungen nur noch sehr gering sind. Das Produkt aus dem Atomgewicht und diesem konstanten Wert der spezifischen Wärme ist nahezu konstant und liegt zwischen 5.5 und 6.5

Trotz dieser Unregelmässigkeiten ist das Gesetz der spezifischen Wärmen oder das Gesetz von Dulong und Petit, wie es gewöhnlich nach den Entdeckern genannt wird, für die Bestimmung der Atomgewichte von grosser Bedeutung.

Raoult's Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte. — Grosse Schwierigkeit bietet bei dem Studium der chemischen Verbindungen die Bestimmung der Molekulargewichte derjenigen Verbindungen, die nicht gasförmig sind und nicht durch Wärme in Dampf verwandelt werden können. Aus Untersuchungen über den Gefrierpunkt von Lösungen hat sich ergeben, dass Mengen von Verbindungen, die den Molekulargewichten derselben proportional sind, dieselbe Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirken, vorausgesetzt dass das Lösungsmittel nicht chemisch auf die Verbindung ein-

wirkt. Diese Thatsache ermöglicht es, die Molekulargewichte von Substanzen zu bestimmen, die nicht in Dampf verwandelt, die aber gelöst werden können. Die Anwendung dieser Methode ist einfach. Wir wollen annehmen, das Lösungsmittel sei Wasser. Wir wissen, dass diese Flüssigkeit bei 0^0 erstarrt oder gefriert. Wir wollen ferner annehmen, man habe gefunden, dass der Gefrierpunkt um 5^0 erniedrigt wird, wenn man eine bestimmte Menge einer Substanz in einer bestimmten Menge Wasser löst. Es lassen sich ferner diejenigen Mengen anderer Substanzen bestimmen, welche erforderlich sind, um den Gefrierpunkt derselben Menge Wasser um dieselbe Anzahl von Graden zu erniedrigen. Diese Mengen sind nach dem Raoult'schen Gesetz den Molekulargewichten proportional. Wenn daher unter den untersuchten Substanzen eine ist, deren Molekulargewicht nach der Avogadro'schen Methode bestimmt werden kann, so ist es offenbar möglich, die Molekulargewichte aller anderen nach der Raoult'schen Methode zu bestimmen.

VIERUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Basenbildende Elemente. Allgemeine Betrachtungen.

Einleitung. — Die Elemente, welche wir bis jetzt betrachtet haben, gehören zum grössten Teil zu der Klasse der säurebildenden Elemente, d. h. derjenigen Elemente, deren Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff die Eigenschaften einer Säure besitzen. Alle Glieder der Familie VII, Gruppe B, sind säurebildende Elemente, während das einzige Glied der Gruppe A dieser Familie zugleich säurebildend und basenbildend ist. Alle Glieder der Familie VI, Gruppe B sind säurebildend, während die Glieder der Gruppe A dieser Familie zugleich säurebildend und basenbildend sind. In Familie V, Gruppe B, beobachtet man eine stufenweise Aenderung der Eigenschaften. Die Gruppe beginnt mit Elementen von stark säurebildendem Charakter und endet mit einem Element, Wismut, welches einen mehr basenbildenden als säurebildenden Charakter besitzt. Die Elemente der Gruppe A, Familie V, sind zugleich säurebildend und basenbildend, allein die charakteristischen Eigenschaften derselben treten bei ihnen weniger stark hervor als bei den Elementen der Familien VI und VII. Was sodann die Familie IV betrifft, so fanden wir, dass die beiden wichtigsten Glieder derselben, Kohlenstoff und Silicium, der Gruppe A angehören. Diese beiden Elemente sind stets säurebildend. Eine stufenweise Aenderung der Eigenschaften bemerkt man beim Uebergang von Silicium zum Thorium. Bei den Gliedern der Gruppe B dieser

Familie sind die Eigenschaften basenbildender Elemente viel stärker ausgeprägt als diejenigen säurebildender Elemente. Die Glieder der Familien I, II, III und VIII, mit denen wir uns noch zu beschäftigen haben, sind fast ohne Ausnahme basenbildende Elemente. Die Verbindungen dieser Elemente mit Wasserstoff und Sauerstoff sind Basen oder sie besitzen die Eigenschaft, Säuren zu neutralisieren. Ihre Oxyde sind zum grössten Teil basisch. Eine Ausnahme bildet das bereits betrachtete Bor, welches eine schwache Säure, die Borsäure, bildet. Das Oxyd desselben ist nur schwach basisch. Am stärksten tritt der Charakter von basenbildenden Elementen bei den Gliedern der Familie I, Gruppe A, hervor. Dann folgen die Glieder der Gruppe A, Familie II und diejenigen der Gruppe A, Familie III. Die Aehnlichkeit zwischen den Gliedern von Gruppe B, Familie I, und den Gliedern von Gruppe A derselben Familie ist weniger hervortretend als die Aehnlichkeit zwischen den beiden Gruppen irgend einer anderen Familie. Die Glieder der Gruppe B, Familie II und die Glieder der Gruppe A derselben Familie haben im allgemeinen eine gewisse Aehnlichkeit, zeigen aber in mancher Hinsicht auch wieder Verschiedenheiten. Die Glieder der Familie VIII nehmen, wie bereits erwähnt wurde, eine Art Ausnahmsstellung ein. Jede Gruppe dieser Familie besteht aus drei sehr ähnlichen Elementen, deren Atomgewichte nur sehr wenig von einander verschieden sind.

Metallische Eigenschaften. — Es ist seit langer Zeit gebräuchlich gewesen, die Elemente in zwei Klassen, die *Metalle* und die *Nichtmetalle* oder *Metalloide* einzuteilen. Diese Einteilung stützte sich ursprünglich auf Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften der Elemente. Als *Metalle* bezeichnete man diejenigen Elemente, welche den sogenannten Metallglanz besitzen, undurchsichtig und gute Leiter der Wärme und der Elektrizität sind. Alle Elemente, welche

diese Eigenschaften nicht besitzen, werden *Nichtmetalle* oder *Metalloide* genannt. Die Namen *Metall* und *Nichtmetall* bekamen nach und nach eine etwas andere Bedeutung, so dass der erstere ein Element bedeutet, welches den Wasserstoff der Säuren zu ersetzen und Salze zu bilden vermag und der letztere ein Element, welches dieses nicht vermag. Man erhält aber so offenbar dieselben beiden Gruppen, in welche die Elemente zerfallen, wenn man sie in säurebildende und basenbildende einteilt. Die ersteren sind die Metalle, die letzteren die Nichtmetalle. Es ist bereits auf die Unvollkommenheit dieser Einteilung hingewiesen worden. Dieselbe hat ihren Grund in dem Umstand, dass manche Elemente zu beiden Klassen gehören.

Reihenfolge, in welcher die basenbildenden Elemente behandelt werden sollen. — Bei dem Studium der basenbildenden Elemente empfiehlt es sich, mit denjenigen zu beginnen, bei denen die basischen Eigenschaften am stärksten hervortreten. Dies sind die Glieder der Familie I, Gruppe A. Ausserdem empfiehlt es sich, für die Reihenfolge der Elemente möglichst das periodische Gesetz massgebend sein zu lassen. Daher wollen wir die Elemente, mit denen wir uns noch zu beschäftigen haben, in folgender Reihenfolge behandeln:

1. Elemente der Familie I, Gruppe A, oder die *Kaliumgruppe:* Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium.

2. Elemente der Familie II, Gruppe A, oder die *Calciumgruppe:* Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Erbium.

3. Elemente der Familie III, Gruppe A, oder die *Aluminiumgruppe:* Aluminium, Scandium, Ytterium, Lanthan und Ytterbium.

4. Elemente der Familie I, Gruppe B, oder die *Kupfergruppe:* Kupfer, Silber und Gold.

5. Elemente der Familie II, Gruppe B, oder die *Zinkgruppe:* Zink, Kadmium und Quecksilber.

6. Elemente der Familie III, Gruppe B, oder die *Galliumgruppe:* Gallium, Indium und Thallium.

7. Elemente der Familie IV, Gruppe B, oder die *Zinngruppe:* Germanium, Zinn und Blei.

8. Elemente der Familie V, Gruppe A, oder die *Vanadingruppe:* Vanadin, Niob, Didym und Tantal.

9. Elemente der Familie VI, Gruppe A, oder die *Chromgruppe:* Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran.

10. Elemente der Familie VII, Gruppe A, oder die *Mangangruppe:* Mangan, der einzige Vertreter der Gruppe.

11. Elemente der Familie VIII, welche in drei Gruppen zerfallen:

(A) Die *Eisengruppe:* Eisen, Nickel und Kobalt.

(B) Die *Palladiumgruppe:* Ruthenium, Rhodium und Palladium.

(C) Die *Platingruppe:* Osmium, Iridium und Platin.

Vorkommen der Metalle. — Bei jedem Element bietet sich zunächst die Frage, in welchen Verbindungsformen dasselbe in der Natur vorkommt. Die chemischen Verbindungen, welche fertig gebildet in der Natur vorkommen, heissen *Mineralien,* und diejenigen Mineralien und Gemenge von Mineralien, aus denen die Metalle für praktische Zwecke gewonnen werden, heissen *Erze.* Die gewöhnlichen Erze sind Oxyde und Sulfide. Beispiele solcher Erze sind die Eisenerze, die Zinnerze, die Kupfererze, die Bleierze und die Zinkerze. Auch die Karbonate kommen in grosser Menge in der Natur vor und werden zur Gewinnung einiger Metalle benutzt. Zinkkarbonat z. B. ist ein wertvolles Zinkerz.

Gewinnung der Metalle aus den Erzen. — Das eingehende Studium der Methoden zur Gewinnung der Metalle aus den Erzen bilden den Gegenstand der *Metallurgie.* Ausser

den Methoden, die zur Gewinnung der Metalle im grossen dienen, gibt es noch andere, deren man sich nur im Laboratorium bedient. Die gewöhnlichste Methode ist diejenige, welche zur Gewinnung des Eisens dient. Dieselbe besteht darin, dass die Oxyde mit Kohle erhitzt werden. Wenn die Erze nicht Oxyde sind, so müssen sie erst in Oxyde verwandelt werden, bevor diese Methode angewandt werden kann. Dies lässt sich in der Regel durch Erhitzen der Erze unter Zutritt der Luft ausführen. Unter diesen Umständen werden die natürlichen Karbonate, Sulfide, Hydroxyde in Oxyde verwandelt. Die Verwandlungen werden durch die folgenden Gleichungen erläutert:

$$FeCO_3 = FeO + CO_2;$$
$$2FeO + O = Fe_2O_3;$$
$$2FeS_2 + 11O = Fe_2S_3 + 4SO_2;$$
$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O.$$

Eine zweite Methode besteht darin, dass man die Oxyde in einem Strom von Wasserstoff erhitzt. Ein Beispiel dieser Reaktion bildet die Einwirkung von Wasserstoff auf Kupferoxyd:

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu.$$

Diese Methode ist für viele Oxyde anwendbar, allein sie ist kostspielig und findet daher bei der Gewinnung der Metalle im grossen keine Anwendung.

Eine andere Methode der Metallgewinnung besteht darin, dass man das Chlorid eines Metalls mit Natrium behandelt. So wird z. B. das Magnesium durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Natrium dargestellt:

$$MgCl_2 + 2Na = 2NaCl + Mg.$$

Diese Methode wird nur angewandt, wenn es unmöglich oder sehr schwierig ist, das Oxyd zu reduzieren.

Ausser diesen Methoden gibt es noch andere, welche bei den betreffenden Metallen beschrieben werden sollen.

Die Eigenschaften der Metalle. — Die Metalle unter-

scheiden sich von einander in ihren Eigenschaften ganz bedeutend. Einige, wie Lithium, Natrium u. a. sind so leicht, dass sie auf Wasser schwimmen, andere dagegen, wie Blei, Platin u. a. sind ausserordentlich schwer. Einige vereinigen sich mit dem Sauerstoff mit grosser Energie, andere bilden mit demselben sehr unbeständige Verbindungen. Einige bilden starke, andere schwache Basen. Im allgemeinen sind diejenigen Elemente, welche das geringste spezifische Gewicht haben, am stärksten chemisch aktiv, während diejenigen, welche das höchste spezifische Gewicht haben, auch die geringste chemische Wirksamkeit zeigen. Zu den ersteren gehören Lithium, Natrium und Kalium, zu den letzteren Blei, Gold und Platin.

Verbindungen der Metalle. — Die Verbindungen der Metalle lassen sich zweckmässig in folgender Weise einteilen:

a. Verbindungen mit Fluor, Chlor, Brom und Jod oder die *Fluoride*, *Chloride*, *Bromide* und *Jodide*.

b. Verbindungen mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff oder die *Oxyde* und die *Hydroxyde*.

c. Verbindungen mit Schwefel und mit Schwefel und Wasserstoff oder die *Sulfide* und *Hydrosulfide*.

d. Salze der Stickstoffsäuren oder die *Nitrate* und die *Nitrite*.

e. Salze der Säuren des Chlors, des Broms und des Jods oder die *Chlorate*, *Bromate*, *Jodate*, *Hypochlorite* u. s. w.

f. Salze der Säuren des Schwefels, des Selens und des Tellurs oder die *Sulfate*, *Sulfite* u. s. w.

g. Salze der Kohlensäure oder die *Karbonate*.

h. Salze der Säuren des Phosphors, des Arsens und des Antimons oder die *Phosphate*, *Arsenate* u. s. w.

i. Die Salze der Kieselsäure oder die *Silikate*.

j. Die Salze der Borsäure oder die *Borate*.

Von der fast unbegrenzten Anzahl von Verbindungen dieser verschiedenen Klassen wird in diesem Buch nur ein

verhältnismässig kleiner Teil behandelt werden. Es ist wichtiger, sich mit den allgemeinen Methoden der Darstellung und den allgemeinen Eigenschaften dieser Verbindungen bekannt zu machen, als die besonderen Eigenschaften zahlreicher einzelner Glieder jeder Klasse zu lernen. Es sollen nur solche Verbindungen berücksichtigt werden, durch welche allgemeine Grundsätze erläutert werden oder die wegen ihrer Anwendung besonderes Interesse bieten.

Die Säuren, von denen sich die Salze ableiten, sind uns bereits bekannt und es ist bereits bei der Behandlung der Säuren häufig auf die Darstellungsweise der Salze und auf die wichtigeren Eigenschaften derselben hingewiesen worden. Bevor wir zu einer systematischen Behandlung der Metalle übergehen, wollen wir kurz die allgemeinen Methoden der Darstellung und die allgemeinen Eigenschaften der verschiedenen Klassen von Metallverbindungen betrachten. Man darf jedoch nicht vergessen, dass man sich mit diesen Substanzen und den Beziehungen derselben nur durch Arbeiten im Laboratorium bekannt machen kann.

Chloride. — Die Chloride, Fluoride, Bromide und Jodide können als die Salze der Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure oder einfach als Verbindungen der Metalle mit den Gliedern der Chlorgruppe angesehen werden. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind die Chloride. Die übrigen Verbindungen zeigen in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den Chloriden.

Dargestellt werden die Chloride durch Behandlung eines Metalls mit Chlor oder mit Salzsäure, durch Behandlung eines Oxyds oder Hydroxyds mit Salzsäure, durch Behandlung eines Oxyds mit Chlor und einem Reduktionsmittel wie Kohlenstoff, durch Behandlung eines Salzes einer flüchtigen Säure mit Salzsäure, durch Behandlung eines Salzes einer

unlöslichen Säure mit Salzsäure, durch Hinzufügen von Salzsäure oder eines löslichen Chlorids zu der Lösung eines Metalls, welches mit Chlor eine unlösliche Verbindung bildet, und durch Vermischen einer Lösung eines Chlorids mit der Lösung eines Salzes, dessen Säure mit dem Metall des Chlorids ein unlösliches Salz bildet, während das in demselben enthaltene Metall mit dem Chlor eine lösliche Verbindung bildet.

Von diesen Methoden gelten nur zwei ausschliesslich für die Darstellung der Chloride, nämlich die Behandlung der Metalle mit Chlor und die Behandlung der Oxyde mit Chlor und einem Reduktionsmittel. Die anderen Methoden kommen bei der Darstellung aller Salze zur Anwendung und können daher in allgemeiner Weise behandelt werden.

Die einfachste Methode zur Darstellung von Chloriden besteht in der Behandlung der Metalle mit Chlor. Wir wissen, dass sich das Chlor sehr leicht mit anderen Elementen verbindet. Eisen, Kupfer und Zinn z. B. verbinden sich mit dem Chlor, wie es die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2;$$
$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3;$$
$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4.$$

Die Darstellung von Chloriden durch Behandlung von Oxyden mit Chlor und einem Reduktionsmittel haben wir bei der Bereitung von Bortrichlorid und Siliciumtetrachlorid kennen gelernt. Auch Aluminiumtrichlorid wird in dieser Weise dargestellt. Zu diesem Zwecke wird Chlor über ein erhitztes Gemisch von Aluminiumoxyd und Kohle geleitet, wobei die folgende Reaktion stattfindet:

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO.$$

Der interessante Charakter dieser Reaktion wurde bei der Beschreibung der Darstellung der Chloride von Bor und Silicium hervorgehoben. Es finden in diesen Fällen zwei Reaktionen statt. Der Kohlenstoff allein kann das Oxyd nicht

reduzieren. Auch das Chlor allein kann es nicht unter Bildung des Chlorids zersetzen. Wenn aber der Kohlenstoff und das Chlor zugleich wirken, so unterstützen sie sich gegenseitig und infolge dessen wird das Oxyd in das Chlorid verwandelt.

Die anderen Methoden zur Darstellung von Chloriden sind, wie gesagt, allgemeiner Natur und bei der Darstellung der meisten Salze anwendbar.

Darstellung von Salzen im allgemeinen. — 1. *Durch Behandlung eines Metalls mit einer Säure.* — Dieses ist die einfachste Methode. Ein Beispiel derselben bildet die Darstellung von Zinksulfat durch Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Andere Beispiele dieser Reaktion werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2;$$
$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

2. *Durch Behandlung eines Oxyds oder eines Hydroxyds mit einer Säure.* — Diese Methode ist einer allgemeineren Anwendung fähig, als die vorhergehende. Da sie bereits früher (S. 158—162) etwas eingehender besprochen worden ist, so brauchen wir hier nicht näher auf dieselbe einzugehen.

3. *Durch Behandlung des Salzes einer flüchtigen Säure mit einer anderen Säure.* — Ein Beispiel dieser Methode haben wir in der Zersetzung der Karbonate und Nitrite durch Säuren kennen gelernt. Wenn auch vielleicht bei diesen Reaktionen die Kohlensäure und die salpetrige Säure nicht gebildet werden und wir nicht sagen können, dass die Karbonate und die Nitrite Salze flüchtiger Säuren sind, so sind doch die Zersetzungsprodukte dieser Säuren bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Wir haben zwar die Zersetzung von Karbonaten durch Säuren eingehend studiert, allein es wurde bei dieser Gelegenheit nicht darauf hingewiesen, dass dieser

Vorgang zur Darstellung von Salzen benutzt werden kann. Da einige Karbonate in grosser Menge in der Natur vorkommen, so werden dieselben häufig mit Säuren behandelt, um Salze dieser Säuren zu gewinnen. So wird z. B. Magnesiumsulfat durch Behandlung von Magnesiumkarbonat mit Schwefelsäure dargestellt:

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O + CO_2.$$

Calciumoxyd erhält man durch Auflösen von Calciumkarbonat in Salzsäure

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

4. *Durch Behandlung eines Salzes einer unlöslichen Säure mit einer anderen Säure.* — Diese Methode hat keine praktische Bedeutung, weil von den gewöhnlichen Säuren keine unlöslich ist. Als Beispiel liesse sich etwa die Zersetzung eines löslichen Silikats anführen. Natriumsilikat ist z. B. löslich. Wenn die wässerige Lösung desselben mit einer Säure behandelt wird, so wird, wie wir gesehen haben, die Kieselsäure zum Teil ausgeschieden:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O = Si(OH)_4 + 2NaCl.$$

Die entstehende Kieselsäure ist jedoch nicht in Wasser vollkommen unlöslich und daher ist die Reaktion nicht vollständig. Jedenfalls ist es keine Reaktion, die zur Darstellung von Salzen benutzt wird.

5. *Durch die Einwirkung von zwei Salzen auf einander.* — Diese Methode lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern. Angenommen, es sollte durch Einwirkung von zwei Salzen auf einander Kupferchlorid dargestellt werden. Kupferchlorid ist löslich. Wenn Kupfersulfat und Bariumchlorid in Lösung zusammengebracht werden, so entsteht unlösliches Bariumsulfat und lösliches Kupferchlorid:

$$CuSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + CuCl_2.$$

Wenn man das Bariumsulfat abfiltriert, so erhält man eine Lösung von Kupferchlorid.

6. *Durch Fällung.* — Ein Beispiel dieser Methode bildet

die soeben angeführte Bildung von Bariumsulfat. Sie ist natürlich nur zur Darstellung unlöslicher oder schwer löslicher Salze anwendbar. In dieser Weise lassen sich viele Karbonate und Phosphate darstellen.

Allgemeine Eigenschaften der Chloride. — Die meisten Metallchloride sind in Wasser ohne Zersetzung löslich. Einige werden allerdings zersetzt, wenn sie mit Wasser auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt werden. Die Chloride der Metalloide oder säurebildenden Elemente werden, wie man sich erinnern wird, durch Wasser zersetzt und in die entsprechenden Oxyde oder Hydroxyde verwandelt. Die Chloride einiger Elemente, welche zugleich basisch und sauer sind, werden nur teilweise zersetzt. Das Antimonchlorid z. B. wird durch Wasser in ein Oxychlorid verwandelt:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Die Chloride der Metalle, bei denen der basische Charakter am stärksten ausgeprägt ist, wie Kalium, Natrium u. s. w. werden von Wasser nicht verändert. Calciumchlorid löst sich sehr leicht auf und wenn die Lösung verdampft wird, so erhält man wieder das Chlorid im festen Zustand. Wenn man aber sämtliches Wasser durch Hitze auszutreiben versucht, so wird ein Teil des Chlorids in das Oxyd verwandelt:

$$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl.$$

Magnesiumchlorid wird vollständig zersetzt, wenn die wässerige Lösung desselben zur Trockne eingedampft wird. Der Vorgang ist von derselben Art wie derjenige, welcher beim Erhitzen von Calcium stattfindet. Die Chloride von Eisen und Aluminium und verschiedener anderer Metalle verhalten sich ebenso. Silberchlorid und Merkurochlorid, HgCl, sind in Wasser unlöslich, Bleichlorid ist schwer löslich. Wenn daher auf Zusatz von Salzsäure oder einem löslichen Chlorid zu einer Lösung ein Niederschlag entsteht, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass die Lösung eins oder mehrere der ge-

nannten Metalle, Silber, Blei, Quecksilber enthält. Wenn man die Unterschiede zwischen diesen Chloriden berücksichtigt, so ist es nicht schwer zu entscheiden, welches von diesen Metallen in der Lösung enthalten ist.

Die meisten Chloride werden durch Hitze nicht verändert, nur einige verlieren, wie Phosphorpentachlorid, etwas Chlor. So zerfällt z. B. Platinichlorid, $PtCl_4$, wenn es erhitzt wird, in Platinochlorid, $PtCl_2$, und Chlor:

$$PtCl_4 = PtCl_2 + Cl_2.$$

Die meisten Chloride werden durch Schwefelsäure zersetzt. Es entsteht Chlorwasserstoff und das Sulfat des Metalls, mit welchem das Chlor verbunden war. Die Reaktion wird im allgemeinen durch Gleichungen wie die folgenden ausgedrückt:

$$2MCl_2 + H_2SO_4 = M_2SO_4 + 2HCl;$$
$$MCl_2 + H_2SO_4 = MSO_4 + 2HCl, \text{ u. s. w.}$$

Unter gewöhnlichen Umständen werden die Chloride von keiner Säure mit Ausnahme der Schwefelsäure zersetzt.

Die sogenannten Doppelchloride und ähnliche Verbindungen von Fluor, Brom und Jod. — Diese Verbindungen und ihre Beziehungen zu den Sauerstoffsalzen sind wiederholt erwähnt worden. Viele Chloride vereinigen sich mit den Chloriden der stärkeren Metalle wie Kalium und Natrium zu wohl charakterisierten Verbindungen. Diese Doppelchloride sind in der Regel den Sauerstoffsalzen analog zusammengesetzt und unterscheiden sich von denselben nur dadurch, dass sie anstelle eines jeden Sauerstoffatoms zwei Chloratome enthalten. Als Beispiele dieser Salze der *Chlorsäuren* mögen diejenigen erwähnt werden, welche die Chloride von Platin, Antimon, Chrom und Gold bilden. Platinchlorid, $PtCl_4$, verbindet sich mit anderen Chloriden zu Salzen von der allgemeinen Formel $PtCl_4 + 2MCl$ oder M_2PtCl_6. Antimonchlorid verbindet sich mit drei Molekülen Kalium-

chlorid zu der Verbindung $SbCl_3 + 3KCl$ oder K_3SbCl_6. Chromchlorid bildet ähnliche Verbindungen, K_3CrCl_6, Na_3CrCl_6, und Goldchlorid bildet Verbindungen von der allgemeinen Formel $MAuCl_4$, die aus Verbindungen von einem Molekül Goldchlorid, $AuCl_3$, und einem Molekül eines Chlorids wie Kaliumchlorid betrachtet werden können. Aus einem sorgfältigen Studium der Doppelchloride und der ähnlichen Verbindungen mit Fluor, Brom und Jod ergibt sich, dass die Chloride von Natrium und Kalium und anderer Elemente der Gruppe, zu welcher diese Elemente gehören, sich mit den meisten anderen Chloriden zu sogenannten Doppelsalzen verbinden und dass *die Anzahl der Moleküle von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid, die sich mit einem anderen Chlorid verbinden, durch die Anzahl der Chloratome des anderen Chlorids begrenzt ist**). So bildet ein Chlorid von der Formel MCl_2 Doppelchloride $MCl_2 . KCl$ und $MCl_2 . 2KCl$, aber nicht $MCl_2 . 3KCl$. Ein Chlorid von der Formel MCl_3 bildet drei verschiedene Doppelchloride mit demselben Metallchlorid. Diejenigen mit Kaliumchlorid haben die Formeln $MCl_3 . KCl$, $MCl_3 . 2KCl$ und $MCl_3 . 3KCl$. Dagegen scheinen Doppelchloride von der Formel $MCl_3 . 4KCl$ und von noch komplizierterer Zusammensetzung unmöglich zu sein. Doppelfluoride sind in grosser Anzahl bekannt. Zu den am eingehendsten studierten gehören die Fluosilikate. Das Aluminium bildet Doppelfluoride, von denen eins, das von der Formel Na_3AlF_6 oder $AlF_3 . 3NaF$, das bekannte Mineral *Kryolith* ist. Alle diese sogenannten »Doppelsalze« lassen sich leicht durch die Hypothese erklären, dass das in denselben enthaltene Halogen mehr als einwertig ist und dass ein Doppelatom wie Cl_2, F_2 u. s. w. oder —Cl—Cl—, – F—F—, dieselbe Rolle spielt wie Sauerstoff in den Sauerstoffsalzen. Die folgende

*) Es gibt einige Ausnahmen von dieser Regel, aber, wie es scheint, nicht mehr als zwei oder drei unter mehreren hundert Fällen.

Tabelle enthält die allgemeinen Formeln der Doppelchloride des Kaliumchlorids, die nach dieser Theorie möglich sind:

$MCl.KCl$	$MCl_2.KCl$	$MCl_3.KCl$	$MCl_4.KCl$
	$MCl_2.2KCl$	$MCl_3.2KCl$	$MCl_4.2KCl$
		$MCl_3.3KCl$	$MCl_4.3KCl$
			$MCl_4.4KCl$.

Diese Formeln können auch so geschrieben werden:

$KMCl_2$	$KMCl_3$	$KMCl_4$	$KMCl_5$
	K_2MCl_4	K_2MCl_5	K_2MCl_6
		K_3MCl_6	K_3MCl_7
			K_4MCl_8.

Verschiedene Chloride desselben Metalls. — Ebenso wie sich Schwefel, Selen, Phosphor und die übrigen säurebildenden Elemente mit Chlor und den übrigen Gliedern der Chlorgruppe in mehr als einem Verhältnis verbinden, so verbinden sich auch viele Metalle mit den Gliedern der Chlorgruppe in mehr als einem Verhältnis. So bildet das Quecksilber die beiden Chloride $HgCl_2$ und $HgCl$, das Merkurochorid und das Merkurichlorid, Eisen die beiden Chloride $FeCl_3$ und $FeCl_2$, das Ferrichlorid und das Ferrochlorid, Zinn die beiden Chloride $SnCl_4$ und $SnCl_2$, Stannichlorid und Stannochlorid. Die Verwandlung eines höheren Chlorids in ein niederes wird als ein Reduktionsvorgang bezeichnet. Die Umwandlung kann in der Regel durch nascierenden Wasserstoff bewirkt werden:

$$SnCl_4 + 2H = SnCl_2 + 2HCl$$
$$FeCl_3 + H = FeCl_2 + HCl.$$

Die Verwandlung eines niederen Chlorids in ein höheres wird in der Regel als ein Oxydationsvorgang bezeichnet, weil sie gewöhnlich durch die Einwirkung von Sauerstoff hervorgebracht wird. Um z. B. Ferrochlorid in Ferrichlorid zu verwandeln, behandelt man die Lösung desselben in Gegenwart von Salzsäure mit einem Oxydationsmittel. Dabei findet

ein doppelter Vorgang statt, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$$2FeCl_2 + 2HCl + O = 2FeCl_3 + H_2O.$$

Dieselbe Umwandlung kann durch direkte Einwirkung von Chlor hervorgebracht werden:

$$FeCl_2 + Cl = FeCl_3.$$

In diesem Falle würde es natürlich verkehrt sein, von einem Oxydationsprozess zu sprechen.

Eine andere Art der Umwandlung eines höheren Chlorids in ein niederes, beziehungsweise umgekehrt, ist durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = 2HgCl + SnCl_4.$$

In diesem Falle wird das Merkurichlorid durch die Einwirkung von Stannochlorid in Merkurochlorid verwandelt. Das Stannochlorid hat eine so starke Verwandtschaft zum Chlor, dass es dasselbe aus anderen Chloriden entzieht und dadurch selbst in Stannichlorid übergeht. Anstatt zu sagen, das Merkurichlorid werde durch das Stannochlorid reduziert, können wir daher gerade so gut sagen, das Stannochlorid werde durch das Merkurichlorid *chloriert.*

Oxyde. — Oxyde kommen in der Natur sehr verbreitet vor. Die gewöhnlichen Erze einiger der wichtigsten Metalle sind Oxyde. Als Beispiele solcher natürlicher Oxyde mögen die des Eisens, des Zinns und des Mangans erwähnt werden. Oxyde lassen sich darstellen durch Oxydation der Metalle, durch Erhitzen von Nitraten, Karbonaten und Hydroxyden, sowie durch Erhitzen einiger Sulfide unter Zutritt der Luft.

Wenn Magnesium verbrannt wird, so verwandelt es sich in Magnesiumoxyd:

$$Mg + O = MgO.$$

Wenn Bleinitrat erhitzt wird, so gibt es Sauerstoff und ein Stickstoffoxyd ab und Bleioxyd bleibt zurück:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + O.$$

Wenn Calciumkarbonat erhitzt wird, so zerfällt es in Calciumoxyd und Kohlendioxyd:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Wenn Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, erhitzt wird, so verwandelt es sich unter Austritt von Wasser in Aluminiumoxyd:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O.$$

Wenn Eisensulfid unter Luftzutritt erhitzt oder »geröstet« wird, so verwandelt es sich unter Austritt von Schwefeldioxyd in Eisenoxyd.

Die meisten Metalloxyde sind in Wasser unlöslich. Diejenigen der Gruppe A, Familie I, lösen sich in Wasser, werden aber dabei in die entsprechenden Hydroxyde verwandelt.

Durch Säuren werden die Oxyde im allgemeinen in die entsprechenden Salze verwandelt. Wenn das Salz mit einer gewissen Säure unlöslich ist, so bildet sich das Salz durch Einwirkung dieser Säure nur dann, wenn die Säure oder das Anhydrid derselben schmelzbar und nicht flüchtig ist. In diesem Falle erhält man das Salz durch Zusammenschmelzen des Oxyds mit der Säure.

Verschiedene Oxyde desselben Metalls. — Ebenso wie ein Metall verschiedene Chloride bildet, bildet es auch verschiedene Oxyde, und zwar ist die Zahl der Oxyde noch grösser als die Zahl der Chloride. Eisen bildet drei Oxyde, Eisenoxyd oder Ferrioxyd, Fe_2O_3, Eisenoxydoxydul, Fe_3O_4, und Eisenoxydul oder Ferrooxyd, FeO; Quecksilber bildet die beiden Oxyde HgO und Hg_2O; u. s. w. Die niederen Oxyde werden durch Oxydation in die höheren und diese durch Reduktion in die niederen verwandelt. Die höheren Oxyde einiger Metalle sind Säureanhydride. Dies ist namentlich beim Chrom und Mangan der Fall.

Hydroxyde. — Die Hydroxyde erhält man durch Behandlung der Oxyde mit Wasser und durch Einwirkung löslicher Hydroxyde auf gelöste Salze. Wenn ein Salz durch

eine starke Base zersetzt wird, so wird im allgemeinen das Hydroxyd des in dem Salz enthaltenen Metalls ausgeschieden. Die Bildung eines Hydroxyds durch Einwirkung von Wasser auf ein Oxyd wird gut veranschaulicht durch den bekannten Prozess des *Kalklöschens*, d. h. durch die Einwirkung von Wasser auf gebrannten Kalk oder Calciumoxyd:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Die meisten Metallhydroxyde sind in Wasser unlöslich. Wenn zu der Lösung eines Metalls, dessen Hydroxyd unlöslich ist, ein lösliches Hydroxyd hinzugefügt wird, so scheidet sich das unlösliche Hydroxyd aus. Versetzt man z. B. die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Natriumhydroxydlösung, so wird Magnesiumhydroxyd ausgeschieden:

$$MgSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Mg(OH)_2.$$

Ebenso wird aus der Lösung eines Ferrisalzes durch Natriumhydroxyd ein Niederschlag von Ferrihydroxyd erzeugt:

$$FeCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + Fe(OH)_3.$$

Nur die Hydroxyde der Glieder der Kaliumgruppe und der Calciumgruppe sind in Wasser löslich. Die Hydroxyde von Natrium und Kalium sind die sogenannten *Alkalien*. Die Lösung von Ammoniak zeigt das Verhalten eines löslichen Hydroxyds und enthält wahrscheinlich Ammoniumhydroxyd, $NH_4(OH)$, welches durch die Einwirkung von Wasser auf Ammoniak entsteht:

$$NH_3 + H_2O = NH_4(OH).$$

Wenn irgend eins von den löslichen Hydroxyden zu der Lösung eines Salzes irgend eines Metalls, welches nicht zur Kaliumgruppe oder zur Calciumgruppe gehört, hinzugefügt wird, so entsteht eine unlösliche Verbindung.

Zersetzung von Salzen durch Basen. — Die Zersetzung der Salze durch Basen ist derjenigen analog, welche sie durch Einwirkung von Säuren erleiden. Bei der Einwirkung einer löslichen Base auf ein Salz sind vier verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Die Base, von welcher sich das Salz ableitet, kann flüchtig sein oder sie kann zerfallen und ein flüchtiges Produkt liefern.

In diesem Falle findet Zersetzung statt und die flüchtige Base entweicht. Dieser Fall kommt nur bei den Kohlenstoffverbindungen häufig vor. Das einzige Beispiel, welches wir kennen gelernt haben, bildet die Zersetzung von Ammoniumsalzen durch Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd, wobei die flüchtige Verbindung Ammoniak, NH_3, entweicht.

2. Das Hydroxyd oder die Base, von welcher sich das Salz ableitet, kann in Wasser unlöslich oder schwer löslich und nicht flüchtig sein.

In diesem Falle findet, wenn sowohl das Salz als auch die Base in Lösung sind, Zersetzung statt und das unlösliche oder schwer lösliche Hydroxyd wird ausgeschieden. Beispiele dieser Reaktion haben wir bereits kennen gelernt.

3. Die Base, von welcher sich das Salz ableitet, kann löslich und nicht flüchtig sein.

Dies ist z. B. der Fall, wenn Natriumhydroxyd zu einer Lösung von Kaliumnitrat hinzugefügt wird. Hier können Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd gleichzeitig in der Lösung enthalten sein. Es ist durch Untersuchungen festgestellt, dass thatsächlich alle vier Substanzen in der Lösung enthalten sind und dass die Menge einer jeden derselben von den Massen der zusammengebrachten Substanzen und von den Affinitäten derselben abhängt.

4. Der vierte Fall ist der, dass ein lösliches Hydroxyd mit der Säure eines löslichen Salzes ein unlösliches Salz bildet und ein lösliches Hydroxyd in Lösung bleibt.

Ein Beispiel bildet die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf eine Lösung von Natriumkarbonat. Unlösliches Calciumkarbonat wird ausgeschieden und Natriumhydroxyd bleibt in Lösung, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3.$$

Einige basische Hydroxyde, die durch lösliche Hydroxyde gefällt werden, haben einen schwach sauren Charakter und lösen sich, nachdem sie ausgeschieden sind, in einem Ueberschuss des Lösungsmittels wieder auf. Dies ist z. B. bei Aluminium, Chrom und Blei der Fall. Die auf diese Weise entstehenden salzartigen Verbindungen sind ganz unbeständig. Die Fällung und Wiederauflösung der drei genannten Metalle findet in folgender Weise statt:

$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3 + 3NaCl;$$
$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Al(ONa)_3 + 3H_2O;$$
$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 + 3NaCl;$$
$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Cr(ONa)_3 + 3H_2O;$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NaNO_3;$$
$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Pb(ONa)_2 + 2H_2O.$$

Aus manchen Salzlösungen wird durch ein lösliches Hydroxyd nicht ein Hydroxyd, sondern statt dessen ein Oxyd ausgeschieden. Dies ist derselbe Vorgang wie die Bildung eines Säureanhydrids anstatt einer Säure, was bei der Zersetzung der Karbonate, Sulfite und Nitrite der Fall ist.

Wenn ein Silbersalz mit einem löslichen Hydroxyd behandelt wird, so wird Silberoxyd gefällt. Dasselbe gilt für Quecksilbersalze:

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + H_2O + 2KNO_3;$$
$$HgCl_2 + 2NaOH = HgO + H_2O + 2NaCl.$$

Wahrscheinlich entsteht zuerst das Hydroxyd und dieses zerfällt in das Oxyd und Wasser:

$$2AgNO_3 + 2KOH = 2AgOH + 2KNO_3;$$
$$2AgOH = Ag_2O + H_2O;$$
$$HgCl_2 + 2NaOH = Hg(OH)_2 + 2NaCl;$$
$$Hg(OH)_2 = HgO + H_2O.$$

Einige Hydroxyde werden in die Oxyde verwandelt, wenn die Flüssigkeit, in welcher sie suspendiert sind, zum Sieden erhitzt werden. Wenn z. B. die Lösung eines Kupfersalzes mit einem löslichen Hydroxyd behandelt wird, so wird Ku-

pferhydroxyd gefällt. Wenn dann die Lösung, in welcher das Hydroxyd suspendiert ist, zum Sieden erhitzt wird, so verwandelt sich dasselbe in das Oxyd:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2;$$
$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Die den höheren Oxyden einiger Metalle, z. B. Chrom und Mangan, entsprechenden Hydroxyde sind Säuren.

Die Hydroxyde der meisten Metalle werden durch Hitze in Wasser und die entsprechenden Oxyde zerlegt. Die Hydroxyde der Alkalimetalle, wie Kalium und Natrium, werden indessen nicht durch Hitze zersetzt.

Sulfide. — Viele Sulfide kommen in der Natur vor, z. B. Eisenkies oder Schwefelkies, FeS_2, Bleiglanz, PbS, Kupferkies, $FeCuS_2$, u. s. w. Im Laboratorium stellt man sie dar durch Erhitzen der Metalle mit Schwefel, durch Behandlung von Salzlösungen mit Schwefelwasserstoff oder löslichen Sulfiden und durch Reduktion von Sulfaten. Die Sulfide haben, wie bereits früher erwähnt wurde, eine den Oxyden entsprechende Zusammensetzung und sind als Salze des Schwefelwasserstoffs zu betrachten, aus welchem sie dadurch entstehen, dass der Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird.

Als Beispiele der Bildung von Sulfiden durch direkte Vereinigung der Metalle mit Schwefel mag die Bildung von Bleisulfid und von Kupfersulfid angeführt werden:

$$Pb + S = PbS;$$
$$2Cu + S = Cu_2S.$$

Die Bildung von Sulfiden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salzlösungen ist bereits früher (s. Schwefelwasserstoff) ausführlich besprochen worden. Dass diese Reaktion eine ausgedehnte Anwendung in der analytischen Chemie findet, wurde ebenfalls erwähnt.

Lösliche Sulfide üben auf Salzlösungen im allgemeinen dieselbe Wirkung aus wie der Schwefelwasserstoff, nur wirken

sie auch in einigen Fällen, in denen der Schwefelwasserstoff nicht wirkt. Schwefelwasserstoff fällt z. B. aus der Lösung eines Eisensalzes kein Eisensulfid, weil sich das letztere leicht in verdünnten Säuren löst. Wenn z. B. Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Ferrochlorid eingeleitet wird, so strebt derselbe natürlich Eisensulfid, FeS, zu bilden:

$$FeCl_2 + H_2S = FeS + 2HCl.$$

Eisensulfid, FeS, wird indessen von verdünnter Salzsäure unter Bildung von Ferrochlorid und Schwefelwasserstoff gelöst:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Daher kann selbstverständlich die erste Reaktion nicht stattfinden.

Wenn dagegen ein lösliches Sulfid, z. B. Natriumsulfid oder Ammoniumsulfid, zu der Lösung eines Eisensalzes hinzugefügt wird, so wird Eisensulfid ausgeschieden, weil in diesem Falle keine freie Säure entsteht. Für Ferrochlorid und Ammoniumsulfid wird die Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4Cl.$$

In Ammoniumchlorid ist das Eisensulfid nicht löslich. Bei der Darstellung von Sulfiden durch Reduktion von Sulfaten kann Kohle oder Wasserstoff als Reduktionsmittel dienen. So erhält man z. B. Bariumsulfid durch Erhitzen eines Gemisches von Bariumsulfat und Kohle:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Kupfersulfid erhält man durch Erhitzen von Kupfersulfat in einem Strom von Wasserstoff:

$$CuSO_4 + 4H_2 = CuS + 4H_2O.$$

Die Sulfide der Alkalimetelle und der Metalle der Calciumgruppe sind in Wasser löslich, die Sulfide der anderen Metalle sind unlöslich. Der Niederschlag, den ein lösliches Sulfid in den Lösungen von Aluminiumsalzen und Chromsalzen erzeugt, ist nicht das Sulfid, sondern das Hydroxyd dieser Metalle. Das Sulfid, wenn es überhaupt entsteht, setzt

sich mit Wasser zum Hydroxyd und Schwefelwasserstoff um.

Die Sulfide sind beständig, wenn sie unter Abschluss der Luft erhitzt werden. Wenn sie dagegen unter Zutritt der Luft erhitzt werden, so werden sie in die Oxyde der Metalle und Schwefeldioxyd verwandelt. In manchen Fällen verwandeln sie sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Sulfate. Die Umwandlung von Sulfaten in Oxyde wird im grossen mit Erzen vorgenommen, um dieselben für die Reduktion vorzubereiten. Der Vorgang wird das *Rösten* der Erze genannt. Die Verwandlung eines Sulfids in ein Sulfat ist ein einfacher Oxydationsprozess. Wenn Kupfersulfid einige Zeit erhitzt wird, so verwandelt es sich in das Sulfat:

$$CuS + 4O = CuSO_4.$$

Die umgekehrte Reaktion ist diejenige, durch welche ein Sulfat durch Reduktion in ein Sulfid verwandelt wird.

Einige Sulfide, wie die von Kalium und Natrium, nehmen Schwefel auf und verwandeln sich so in Polysulfide, ebenso wie sie sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Sulfate verwandeln. Die beiden Reaktionen scheinen vollkommen analog zu sein:

$$K_2S + 4O = K_2SO_4;$$

$$K_2S + 4S = K_2SS_4 \text{ oder } K_2S_5.$$

Hydrosulfide. — Die Hydrosulfide stehen zu den Sulfiden in derselben Beziehung wie die Hydroxyde zu den Oxyden. Sie sind jedoch weniger zahlreich und auch nicht so leicht darzustellen wie die Hydroxyde. Wenn ein lösliches Hydrosulfid, z. B. Kaliumhydrosulfid, KSH, zu dem Salz eines Metalles hinzugefügt wird, dessen Sulfid unlöslich ist, so wird das Sulfid, nicht das Hydrosulfid gefällt:

$$CuSO_4 + 2KSH = CuS + H_2O + K_2SO_4.$$

Wenn das Hydrosulfid genau in derselben Weise wie das Hydroxyd auf das Kupfersalz einwirkte, so würde das Produkt Kupferhydrosulfid sein:

$$CuSO_4 + 2KSH = Cu(SH)_2 + K_2SO_4.$$

Wenn dasselbe überhaupt entsteht, so zerfällt es jedenfalls in Kupfersulfid und Schwefelwasserstoff, ebenso wie Kupferhydroxyd in Kupferoxyd und Wasser zerfällt, nur zerfällt das erstere viel leichter als das letztere:

$$Cu(SH)_2 = CuS + H_2S;$$
$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Nur von den Metallen der Kaliumgruppe und der Calciumgruppe sind Hydrosulfide bekannt, und zwar sind dieselben löslich. Man stellt sie dar, indem man Lösungen der entsprechenden Hydroxyde mit Schwefelwasserstoff sättigt. Der Vorgang wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$KOH + H_2S = KSH + H_2O;$$
$$NH_4OH + H_2S = NH_4SH + H_2O.$$

Wenn ein Sulfid in Wasser gelöst wird, so entsteht wahrscheinlich zugleich das Hydrosulfid und das Hydroxyd. Wenn z. B. Kaliumsulfid in Wasser gelöst wird, so findet wahrscheinlich der folgende Vorgang statt:

$$K_2S + H_2O = KSH + KOH.$$

Sulfosalze. — In welcher Beziehung die Sulfozalze zu den Sulfiden stehen, ist bereits erklärt worden. Es ist dieselbe Beziehung, in welcher die Sauerstoffsalze zu den Oxyden und die Chlorsalze zu den Chloriden stehen. Man erhält dieselben durch Lösen der Sulfide gewisser Metalle, namentlich Zinn, Arsen und Antimon, in den Sulfiden der Alkalimetalle:

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3;$$
$$As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4;$$
$$SnS_2 + K_2S = K_2SnS_3, \text{ u. s. w.}$$

Diese Sulfosalze werden durch die gewöhnlichen Säuren zersetzt, indem die unlöslichen Sulfide ausgeschieden werden:

$$2K_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6KCl + 3H_2S;$$
$$2K_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S.$$

Nitrate. — Die Nitrate erhält man durch Lösen der Metalle in Salpetersäure, sowie durch Behandlung der Oxyde, Hydroxyde, Karbonate und einiger anderer leicht zersetzbarer Salze mit Salpetersäure. Die Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle ist bereits früher erörtert worden (s. Salpetersäure). Wenn der Wasserstoff der Säure durch Metalle ersetzt wird, so wirkt derselbe, wie man sich erinnern wird, auf die Säure selbst reduzierend und es entstehen je nach Umständen verschiedene Produkte. Wenn die Säure z. B. auf Kupfer einwirkt, so entsteht hauptsächlich Stickstoffoxyd, wenn aber die Konzentration der Säure geändert wird, so entsteht auch eine beträchtliche Menge Stickstoffoxydul. Wenn Zink in Salpetersäure gelöst wird, so wird ein Teil der Säure zu Ammoniak reduziert.

Die Nitrate sind in Wasser löslich und werden sämtlich durch Hitze zersetzt. Einige derselben verlieren, wenn sie erhitzt werden, nur ein Drittel des Sauerstoffs und verwandeln sich in Nitrite. Dies gilt z. B. vom Kaliumnitrat, dessen Zersetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$KNO_3 = KNO_2 + O.$$

Die meisten Nitrate werden jedoch durch Hitze in Oxyde verwandelt. So verwandelt sich das Bleinitrat unter Abgabe von Stickstoffperoxyd und Sauerstoff in Bleioxyd:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + O.$$

Wenn das Oxyd des Metalls durch Hitze zersetzt wird, wie z. B. das Quecksilberoxyd, dann entsteht natürlich das Metall.

Chlorate. — Diese Salze finden mit Ausnahme des Kaliumchlorats wenig Anwendung. Dieses wird in grossen Mengen dargestellt und die übrigen Chlorate werden gewöhnlich vermittelst dieses Salzes dargestellt. Die Chlorate sind in Wasser löslich und werden durch Hitze noch leichter zersetzt als die Nitrate. Sie verwandeln sich zuerst in Perchlorate und diese zerfallen bei höherer Temperatur in die Chloride und Sauerstoff.

Die *Hypochlorite* entstehen, wenn man gewisse Metallhydroxyde in verdünnter Lösung mit Chlor behandelt. Der Chlorkalk z. B., welcher Calciumhypochlorit enthält, wird durch Einwirkung von Chlor auf Calciumhydroxyd dargestellt. Die Hypochlorite werden wie die Chlorate durch Hitze zersetzt.

Sulfate. — Die allgemeinen Beziehungen der Sulfate zur Schwefelsäure wurden bereits früher erörtert (s. Schwefelsäure). Einige dieser Salze kommen in der Natur in grosser Menge vor, namentlich das Calciumsalz und das Bariumsalz. Das erstere ist unter dem Namen *Gyps*, das letztere unter dem Namen *Schwerspat* bekannt. Sulfate erhält man durch Behandlung von Metallen, Hydroxyden oder Oxyden, Karbonaten, u. s. w. mit Schwefelsäure, sowie durch Behandlung der Lösung eines Metalls, dessen Sulfat unlöslich ist, mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat.

Zink und Eisen werden durch Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff in Sulfate verwandelt:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2;$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Diese Reaktion findet immer statt, wenn ein Metall bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure gelöst wird. Bei erhöhter Temperatur wirkt der durch das Metall ausgetriebene Wasserstoff oder das Metall auf die Säure ein, ein Teil derselben wird zu schwefliger Säure reduziert und es entweicht Schwefeldioxyd. Dies findet z. B. bei der Einwirkung von Kupfer auf Schwefelsäure statt. Der Vorgang kann durch die Gleichungen

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2 \text{ und}$$
$$H_2SO_4 + 2H = SO_2 + 2H_2O,$$

oder durch die Gleichungen

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2 + H_2O \text{ und}$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2$$

ausgedrückt werden.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Metallhydroxyde ist bereits eingehend beschrieben worden.

Die meisten Sulfate sind in Wasser löslich. Die Sulfate von Barium, Strontium und Blei sind unlöslich und das Sulfat von Calcium ist schwer löslich in Wasser. Wenn daher Schwefelsäure oder ein lösliches Sulfat zu einer Lösung hinzugefügt wird, welche Barium, Strontium oder Blei enthält, so entsteht ein Niederschlag. Ein Niederschlag entsteht auch, wenn eine konzentrierte Lösung eines Calciumsalzes in derselben Weise behandelt wird.

Wenn die Sulfate auf Kohle in der Reduktionsflamme des Lötrohrs erhitzt werden, so werden sie zu Sulfiden reduziert:

$$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO \text{ oder}$$
$$K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2.$$

Sulfite werden vermittelst des Kaliumsulfits oder des Natriumsulfits dargestellt. Diese selbst werden durch Behandlung der gelösten Hydroxyde dieser Metalle mit Schwefeldioxyd dargestellt:

$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O.$$

Alle Sulfite werden durch die gewöhnlichen Säuren unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2.$$

Die Sulfite werden durch Oxydation in Sulfate verwandelt. Natriumsulfit z. B. geht in Natriumsulfat über, wenn man die Lösung an der Luft stehen lässt:

$$Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4.$$

Die Sulfite werden wie die Sulfate zu Sulfiden reduziert.

Karbonate. — Viele Karbonate kommen in der Natur vor, einige derselben in grosser Menge und sehr verbreitet. Das verbreitetste ist das Calciumkarbonat. Man stellt sie dar durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösungen der Hydroxyde und durch Hinzufügen löslicher Karbonate zu Lösungen von Salzen solcher Metalle, deren Karbonate unlöslich sind.

Wenn z. B. Kohlendioxyd in eine Lösung von Kaliumhydroxyd eingeleitet wird, so entsteht Kaliumkarbonat:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Die Bildung von Calciumkarbonat findet in derselben Weise statt, nur ist das gebildete Karbonat unlöslich:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

In beiden Fällen wird das zuerst gebildete normale Karbonat durch fortgesetzte Einwirkung von Kohlendioxyd in das saure Karbonat verwandelt:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3;$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}(CO_3)_2.$$

Alle Karbonate mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle sind unlöslich und werden durch Hitze in Kohlendioxyd und das Oxyd des Metalls zerlegt. Das bekannteste Beispiel dieses Vorgangs ist die Zerlegung des Calciumkarbonats in Calciumoxyd (gebrannten Kalk) und Kohlendioxyd:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Wenn zu der Lösung eines Calcium-, Barium- oder Strontiumsalzes ein lösliches Karbonat hinzugefügt wird, so werden die entsprechenden unlöslichen Karbonate ausgeschieden. Wenn dagegen ein Magnesiumsalz mit einem löslichen Karbonat behandelt wird, so wird ein basisches Karbonat ausgeschieden:

$$4MgSO_4 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O$$
$$= Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 + 3Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Dieses Salz, dessen Zusammensetzung auf den ersten Blick sehr verwickelt erscheint, leitet sich wahrscheinlich von drei Molekülen Kohlensäure und vier Molekülen Magnesiumhydroxyd in der Weise ab, wie es die Formel auf S. 451 ausdrückt. Viele andere Metalle bilden unter denselben Bedingungen ebenfalls basische Karbonate. Einige Metalle ferner, wie Aluminium, Chrom und Zinn, bilden keine Karbonate. Wenn daher Salze dieser Metalle mit löslichen Karbonaten

behandelt werden, so werden nicht die Karbonate, sondern die Oxyde oder Hydroxyde derselben ausgeschieden.

Phosphate. — Calciumphosphat ist in der Natur sehr verbreitet. Auch die Phosphate einiger anderer Metalle kommen in der Natur vor. Die Phosphate werden nach den Methoden dargestellt, die zur Darstellung der Salze im allgemeinen dienen.

Die normalen Phosphate aller Metalle mit Ausnahme der Alkalimetalle sind in Wasser unlöslich. Dieselben werden auch nicht durch Hitze verändert. Die sekundären Phosphate, wie sekundäres Natriumphosphat, HNa_2PO_4, verlieren, wenn sie erhitzt werden, Wasser und gehen in Pyrophosphate über:

$$2HNa_2PO_4 = \underset{\text{Natriumpyrophosphat.}}{Na_4P_2O_7} + H_2O$$

Diejenigen Phosphate, in denen nur ein Drittel des Wasserstoffs durch Metall ersetzt ist, z. B. primäres Natriumphosphat, H_2NaPO_4, verlieren, wenn sie erhitzt werden, Wasser und gehen in Metaphosphate über:

$$H_2NaPO_4 = \underset{\text{Natriummetaphosphat.}}{NaPO_3} + H_2O$$

Weder die Pyrophosphate, noch die Metaphosphate werden durch Hitze verändert.

Silikate. — Die Silikate sind, wie bereits gesagt wurde, in der Natur ausserordentlich verbreitet. Zu den verbreitetsten gehören die *Feldspate* und deren Zersetzungsprodukte. Der wichtigste Feldspat ist ein Silikat von Aluminium und Kalium. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $KAlSi_3O_8$. Die entsprechende Polykieselsäure, $H_4Si_3O_8$, leitet sich von drei Molekülen normaler Kieselsäure ab, aus der sie durch den Austritt von vier Molekülen entsteht:

$$3Si(OH)_4 = H_4Si_3O_8 + 4H_2O.$$

Silikate lassen sich darstellen, indem man Siliciumdioxyd

in Form von Sand mit basischen Oxyden oder Karbonaten auf eine hohe Temperatur erhitzt:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3;$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Nur die Silikate der Metalle der Kaliumgruppe sind in Wasser löslich. Wenn die Lösungen derselben mit verdünnten Säuren behandelt werden, so werden sie, wie bereits erwähnt wurde, zersetzt (s. Kieselsäure).

Einige in Wasser unlösliche Silikate werden durch die gewöhnlichen Säuren, z. B. Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt. Dabei scheidet sich die Kieselsäure als eine schwer lösliche Substanz ab, die auf dem Wasserbad getrocknet unlöslich wird.

Viele Silikate, die von starken Säuren nicht angegriffen werden, werden zersetzt, wenn sie mit Natrium- oder Kaliumkarbonat zusammengeschmolzen werden. Es entsteht Natrium- oder Kaliumsilikat und das Oxyd des im Silikat enthaltenen Metalls. Silikate, die in keiner der genannten Arten zersetzt werden, werden von Fluorwasserstoffsäure zersetzt. Es bilden sich die Fluoride der betreffenden Metalle und gasförmiges Siliciumtetrafluorid, SiF_4. Bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Feldspat findet z. B. der folgende Vorgang statt:

$$KAlSi_3O_8 + 16HF = KF + AlF_3 + 3SiF_4 + 8H_2O.$$

Das Siliciumfluorid entweicht in Gasform und die gebildeten Fluoride sind in Wasser löslich. Man sagt daher, Fluorwasserstoffsäure löse die Silikate auf.

FÜNFUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie I, Gruppe A: Die Alkalimetalle: Lithium. Natrium. Kalium. Rubidium. Caesium. Ammonium.

Allgemeines. — Von diesen Elementen kommen in der Natur Kalium und Natrium am häufigsten vor. Auch Lithium kommt in beträchtlicher Menge vor, während Rubidium und Caesium nur in geringer Menge vorkommen. Sie sind sämtlich stark basisch. Ihre Hydroxyde sind die stärksten Basen, welche man kennt. Sie bilden mit allen Salzen wohl charakterisierte Salze und dieselben sind im allgemeinen sehr beständig. Sie sind in allen ihren Verbindungen einwertig, ausgenommen die Verbindungen mit Wasserstoff und die Peroxyde. In den letzteren sind sie, wie es scheint, zweiwertig. Die allgemeinen Formeln einiger ihrer wichtigeren Verbindungen sind die folgenden:

MCl, M_2O, M_2S, $M(OH)$, $M(SH)$, MNO_3, M_2SO_4, u. s. w.

Die Valenz der Glieder dieser Gruppe gegen andere Elemente ist im allgemeinen konstant.

Von Interesse sind die Beziehungen, in denen die Atomgewichte dieser Elemente unter einander stehen. Das Atomgewicht des Natriums, 23, ist fast genau gleich der halben Summe der Atomgewichte von Lithium, 7.01, und Kalium, 39.03:

$$\frac{7.01 + 39.03}{2} = 23.02.$$

Ebenso ist das Atomgewicht des Rubidiums, 85.2, annähernd gleich der halben Summe der Atomgewichte von Kalium, 39.03, und Caesium, 132.7:

$$\frac{39.03 + 132.7}{2} = 85.87.$$

Das spezifische Gewicht dieser Elemente nimmt mit dem Atomgewicht zu und der Schmelzpunkt liegt um so tiefer, je grösser das Atomgewicht ist.

	Atomg.	Sp. Gew.	Schmp.
Lithium . . .	7.01	0.594	180°
Natrium . . .	23	0.972	95.6°
Kalium . . .	39.03	0.865	62.5°
Rubidium . ,	85.2	1.52	38.5°
Caesium . . .	132.7	?	?

Bei den Schmelzpunkten ist die Regelmässigkeit vollständig, bei den spezifischen Gewichten dagegen bildet das Natrium eine Ausnahme. Da Natrium und Kalium und ihre Verbindungen viel wichtiger sind als die übrigen Glieder der Gruppe, so werden wir uns vorzugsweise mit ihnen in diesem Kapitel beschäftigen.

Kalium, K (A.G. 39.03.)

Vorkommen. — Kalium bildet einen Bestandteil vieler Mineralien, namentlich der Feldspate. Der verbreitetste derselben ist, wie bereits erwähnt wurde, ein Silikat von Aluminium und Kalium. Mit Chlor verbunden kommt es im Karnallit und im Sylvin vor. Alaun ist das Sulfat von Kalium und Aluminium, Salpeter, Kaliumnitrat. Durch die natürliche Zersetzung der Mineralien, welche Kalium enthalten, entstehen verschiedene kaliumhaltige Substanzen, welche überall in dem Boden vorkommen. Lösliche Kaliumsalze werden von den Pflanzen aufgenommen, und wenn Pflanzenstoffe verbrannt werden, so bleibt es in der Asche vorzugsweise in Form des Karbonats zurück. Wenn die Pflanzenasche mit Wasser behandelt wird, so wird das Kaliumkarbonat gelöst, und wenn man die Lösung verdampft, so erhält man festes unreines Karbonat. Die so erhaltene

Substanz ist die sogenannte *Potasche.* Der Traubensaft enthält das Kaliumsalz der Weinsäure (saures Kaliumtartrat), welches sich in grossen Mengen aus dem Wein absetzt. Es ist dies der sogenannte »rohe Weinstein«.

Darstellung. — Kalium wurde zuerst von Davy im Jahr 1807 durch Einwirkung eines kräftigen elektrischen Stroms auf Kaliumhydroxyd dargestellt. Jetzt wird es durch starkes Erhitzen eines Gemisches von Kaliumkarbonat und Kohle dargestellt:

$$K_2CO_3 + 2C + 2K + 3CO.$$

Ein solches Gemisch erhält man am besten, indem man gewöhnlichen Weinstein in einem geschlossenen Gefäss erhitzt. Derselbe enthält etwas Calciumtartrat. Das Salz wird durch Hitze zersetzt und der Rückstand besteht aus Kaliumkarbonat, Calciumkarbonat und Kohle. Dieses Gemisch wird in einer schmiedeeisernen Retorte, die mit einer flachen Vorlage aus Eisenblech verbunden ist, auf eine hohe Temperatur erhitzt. Das Metall destilliert in die Vorlage über, und wenn die Operation beendet ist, wird sie abgenommen und, um sie vor Luftzutritt zu schützen, in Petroleum eingetaucht, in welchem man sie erkalten lässt. Das so erhaltene Metall ist nicht rein. Um es zu reinigen, wird es unter Petroleum geschmolzen und durch Leinen gepresst. Noch besser wird es gereinigt, wenn man es einer nochmaligen Destillation unterwirft.

Eigenschaften. — Kalium ist so leicht, dass es auf Wasser schwimmt. Auf einer frischen Schnittfläche zeigt es starken Metallglanz und eine fast weisse Farbe. Es wirkt heftig auf Wasser ein, indem es Wasserstoff entwickelt und sich in das Hydroxyd verwandelt. Der Wasserstoff verbrennt zugleich mit etwas Kaliumdampf. Das Kalium kann daher nicht an der Luft aufbewahrt werden, sondern es muss in einer Flüssigkeit, auf welche es nicht einwirkt, z. B. Petroleum

aufbewahrt werden. In einer Atmosphäre, auf die es nicht einwirkt, z. B. in Wasserstoff, kann es destilliert werden. Sein Dampf hat eine grüne Farbe. Sein spezifisches Gewicht ist 0.865 und es schmilzt bei 62.5°. Es verbindet sich mit grosser Energie mit Chlor und Brom und hat das Vermögen, anderen Verbindungen Chlor zu entziehen. Man kann es daher benutzen, um gewisse Elemente, z. B. Magnesium und Aluminium, deren Oxyde sich nicht in der gewöhnlichen Weise reduzieren lassen, zu isolieren. Gewöhnlich wird jedoch zu diesem Zweck das billigere Natrium benutzt. Wir werden daher bei Besprechung des Natriums auf diese Reaktion ausführlicher zurückkommen. Obgleich sich das Metall in Dampf verwandeln lässt, ist doch keine zuverlässige Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Dampfes ausgeführt worden, weil die zur Ausführung des Versuches benutzten Gefässe stets von dem Metalldampf angegriffen werden, wodurch das Resultat fehlerhaft wird.

Kaliumhydrid, K_2H. — Diese Verbindung entsteht, wenn Kalium in Wasserstoff auf ungefähr 300° erhitzt wird. Es ist eine silberweisse, metallisch glänzende Masse. An der Luft entzündet es sich. Wenn es erhitzt wird, beginnt es bei 200° zu zerfallen.

Kaliumfluorid, KF

Kaliumchlorid, KCl

Kaliumbromid, KBr

Kaliumjodid, KJ. — Von diesen Salzen kommt nur das Chlorid in grösserer Menge in der Natur vor. Der sogenannte *Sylvin*, welcher im Stassfurter Lager und an anderen Orten vorkommt, ist mehr oder weniger reines Kaliumchlorid. Der *Karnallit*, welcher ebenfalls in Stassfurt vorkommt, ist eine Verbindung von Kalium, Magnesium und Chlor von der Formel $MgCl_2 . KCl + 6H_2O$ oder $KMgCl_3 + 6H_2O$.

Die anderen Salze der Gruppe werden in der gewöhn-

lichen Weise, d. h. durch Neutralisieren der Säuren mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat dargestellt. Das Jodid, welches in der Medicin und in der Photographie eine ausgedehnte Anwendung findet, wird jedoch leichter nach verschiedenen anderen Methoden dargestellt, von denen die beiden folgenden erwähnt werden mögen. (1) Eine Lösung von Kaliumhydroxyd wird so lange mit Jod behandelt, bis sie eine dauernde gelbe Farbe annimmt, was ein Zeichen ist, dass sie kein Jod mehr aufnimmt. Es findet dieselbe Reaktion wie bei der Einwirkung von Chlor auf eine warme konzentrierte Kaliumhydroxydlösung statt, d. h. es entsteht Kaliumjodid und Kaliumjodat:

$$6KOH + 6J = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Wenn man das Wasser verdampft und den Rückstand mit fein gepulverter Kohle erhitzt, so wird das Jodat zum Jodid reduziert:

$$2KJO_3 + 3C = 2KJ + 3CO_2.$$

(2) Eine andere Darstellungsweise besteht darin, dass man Eisenfeile unter Wasser mit Jod behandelt. Es entsteht lösliches Ferrojodid, FeJ_2. Setzt man zu der Lösung dieser Verbindung noch halb soviel Jod hinzu, als zur Bildung derselben verbraucht worden ist, so entsteht Ferroferrijodid, Fe_3J_8, welches ebenfalls löslich ist. Versetzt man diese Lösung mit Kaliumkarbonat, so findet die folgende Reaktion statt:

$$Fe_3J_8 + 4K_2CO_3 + 4H_2O = 8KJ + Fe_3(OH)_8 + 4CO_2.$$

Das Eisenhydroxyd ist unlöslich und kann abfiltriert werden.

Da das spezifische Gewicht der Fluorwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur der Formel H_2F_2 entspricht, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass Kaliumfluorid die Formel K_2F_2 hat. Noch wahrscheinlicher wird dies durch den Umstand gemacht, dass es ein saures Kaliumfluorid von der Formel KHF_2 oder $KF + HF$ gibt. Aehnliche saure Salze kennt man von den anderen Säuren der Gruppe nicht.

Eigenschaften. — Alle diese Salze sind löslich und krystallisieren gut in Würfeln. Das Fluorid ist am leichtesten in Wasser löslich. Wenn es sich bei gewöhnlicher Temperatur aus einer wässerigen Lösung ausscheidet, so enthalten die Krystalle zwei Moleküle Krystallwasser und sind zerfliesslich. Das Jodid löst sich in 0.7 Teilen Wasser und ist auch in Alkohol (40 Teile) löslich. Das Bromid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1 1/2 Teilen Wasser und ist nur wenig löslich in Alkohol. Das Chlorid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Teilen Wasser und ist in Alkohol unlöslich. Alle werden durch Schwefelsäure zersetzt. Bei der Einwirkung derselben auf das Fluorid und das Chlorid entsteht Fluorwasserstoff, beziehungsweise Chlorwasserstoff, bei der Einwirkung auf das Bromid entsteht Bromwasserstoff und dieser wirkt auf die Schwefelsäure ein, wodurch Schwefeldioxyd und freies Brom entsteht (s. Bromwasserstoff). Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf das Jodid findet eine noch verwickeltere Reaktion statt, weil Jodwasserstoff noch weniger beständig als Bromwasserstoff ist. Er gibt sehr leicht Wasserstoff ab und wirkt auf die Schwefelsäure noch stärker zersetzend als der Bromwasserstoff (s. Jodwasserstoff). Eine Kaliumjodidlösung löst leicht Jod auf und aus einer solchen Lösung kann eine Verbindung von der Zusammensetzung KJ_3 isoliert werden. Aehnliche Verbindungen von Chlor, Brom und Fluor sind nicht bekannt.

Alle Salze dieser Gruppe vereinigen sich leicht mit den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden anderer Metalle zu Doppelsalzen. Die Beziehung dieser Salze zu den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen ist bereits ausführlich erörtert worden (s. S. 534 u. 535). Am eingehendsten untersucht sind die Fluoride. Gute Beispiele derselben sind die folgenden:

$$As\left\{\begin{array}{l}F\\F\\F\\F\\F_2K\end{array}\right. \text{ oder } AsF_5.KF;\quad As\left\{\begin{array}{l}F\\F\\F\\F_2K\\F_2K\end{array}\right. \text{ oder } AsF_5.2KF;$$

$$Sb\left\{\begin{array}{l}F\\F\\F\\F_2K\\F_2K\end{array}\right. \text{ oder } SbF_5.2KF;\quad B\left\{\begin{array}{l}F\\F\\F_2K\end{array}\right. \text{ oder } BF_3.KF;$$

$$Si\left\{\begin{array}{l}F\\F\\F_2K\\F_2K\end{array}\right. \text{ oder } SiF_4.2KF.$$

Anwendungen. — Kaliumchlorid findet ausgedehnte Anwendung zur Darstellung anderer Kaliumsalze, z. B. des Nitrats und des Karbonats, das Bromid findet in der Medicin Anwendung und das Jodid wird, wie bereits erwähnt wurde, in der Medicin und in der Photographie gebraucht.

Kaliumhydroxyd, KOH. — Diese bekannte Substanz, gewöhnlich Aetzkali genannt, wird durch Behandlung von Kaliumkarbonat in Lösung mit Calciumhydroxyd dargestellt. Die Operation wird in silbernen oder eisernen Gefässen ausgeführt. Die Reaktion beruht auf der Thatsache, dass Calciumkarbonat unlöslich ist, während Kaliumkarbonat und Calciumhydroxyd löslich sind:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3.$$

Ob genug Kalk zugefügt und die Reaktion beendet ist, ermittelt man in der Weise, dass man eine Probe der Flüssigkeit mit einer Säure behandelt. Wenn die Reaktion beendet ist, so findet keine Entwickelung von Kohlendioxyd statt. Wenn dies der Fall ist, wird die Flüssigkeit von dem Kalk abgegossen oder vermittelst eines Hebers abgezogen. Bei der Darstellung im grossen wird diese Flüssigkeit in einem eisernen Gefäss bis auf das spezifische Gewicht 1.16 einge-

dampft. Wenn stärker eingedampft wird, so wirkt die Flüssigkeit auf das Eisen ein. Daher muss eine stärkere Eindampfung in silbernen Gefässen vorgenommen werden, die von dem Hydroxyd nicht angegriffen werden. Man erhält schliesslich eine Flüssigkeit, die während des Erkaltens vollständig erstarrt. Man giesst das flüssige Hydroxyd gewöhnlich in versilberte Formen von Eisen oder Messing, in denen es in Stangenform erstarrt. Das Aetzkali des Handels ist in der Regel nicht rein. Es enthält in der Regel etwas Karbonat und geringe Mengen anderer Substanzen. Um es zu reinigen, löst man es in Alkohol, in welchen sich die Verunreinigungen nicht lösen. Die alkoholische Lösung des Hydroxyds wird nach einiger Zeit abgegossen und in einem silbernen Gefäss eingedampft. Die Flüssigkeit nimmt infolge einer teilweisen Zersetzung des Alkohols eine dunkle Farbe an, die aber in dem geschmolzenen Rückstand wieder verschwindet, weil jene Substanzen in demselben zerstört werden. Vollkommen reines Kaliumhydroxyd erhält man durch Einwirkung von Kalium auf destilliertes Wasser.

Kaliumhydroxyd ist eine weisse spröde Substanz. An der Luft zerfliesst es und verwandelt sich durch Absorption von Kohlensäure in das Karbonat. Es ist die stärkste von allen Basen. Es zersetzt die Salze aller anderen Basen, selbst derjenigen, welche wie Natriumhydroxyd und Lithiumhydroxyd in Wasser löslich sind.

Tierische Substanzen, z. B. die Haut, werden durch Kaliumhydroxyd zerstört. Die stärksten Basen üben also auf die komplizierten organischen Verbindungen, aus denen die tierischen Gewebe bestehen, dieselbe Wirkung aus wie die stärksten Säuren. Diese Wirkung ist jedoch keineswegs immer von derselben Art, und wir können von derselben weiter nichts sagen als dass sie die komplizierteren Substanzen in einfachere zu verwandeln strebt. Im geschmolzenen Zustand wirkt das Hydroxyd explodierend. Es wird

aus der Luft Sauerstoff aufgenommen und es entstehen Substanzen, die den Charakter von Säuren besitzen und mit denen sich das Hydroxyd zu Salzen vereinigt.

Anstatt des Kaliumhydroxyds wird überall, wo es möglich ist, das Natriumhydroxyd benutzt, weil dieses billiger ist. Das Aetzkali dient, abgesehen von seiner Anwendung im Laboratorium, hauptsächlich zur Fabrikation von weicher Seife. Zu diesem Zwecke werden Fette mit Kaliumhydroxyd gekocht.

Kaliumoxyd, K_2O. — Diese Verbindung erhält man, wenn man Kalium an der Luft verbrennt und den Rückstand auf eine hohe Temperatur erhitzt. Man erhält sie ferner durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit metallischem Kalium:

$$2K + 2KOH = 2K_2O + H_2.$$

Mit Wasser vereinigt es sich unter bedeutender Wärmeentwickelung zum Hydroxyd:

$$K_2O + H_2O = 2KOH.$$

Kalium bildet noch einige andere Oxyde, von denen das *Peroxyd* von der Formel K_2O_4 am genauesten untersucht ist. Dieses Peroxyd ist das Endprodukt der Verbrennung von Kalium in der Luft oder in Sauerstoff. Bei hoher Temperatur zerfällt es in Kaliumoxyd, K_2O, und Sauerstoff. Es gibt seinen Sauerstoff sehr leicht an oxydierbare Substanzen, oft so energisch ab, dass die Masse glühend wird.

Kaliumhydrosulfid, KSH. — Wie das Kaliumhydroxyd durch Einwirkung von Kalium auf Wasser, so kann das Kaliumhydrosulfid durch Einwirkung von Kalium auf Schwefelwasserstoff dargestellt werden:

$$K_2 + 2H_2S = 2KSH + H_2.$$

Am bequemsten stellt man es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd dar:

$$KOH + H_2S = KSH + H_2O.$$

In Berührung mit der Luft erleidet es eine Oxydation und nimmt infolge der Bildung des Disulfids eine gelbe Farbe an. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2KSH + O = K_2S_2 + H_2O.$$

Kaliumsulfid, K_2S, erhält man aus Kaliumsulfat, indem man dasselbe durch Wasserstoff oder durch Kohle reduziert. Es wird angenommen, dass es in einer Lösung enthalten ist, die man erhält, indem man eine gewisse Menge Kaliumhydroxydlösung in zwei gleiche Teile teilt, den einen mit Schwefelwasserstoff sättigt und mit dem anderen zusammengiesst. Man vermutet, dass die Bildung in der folgenden Weise stattfindet:

$$KOH + H_2S = KSH + H_2O;$$
$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Zur Begründung dieser Vermutung lässt sich jedoch weiter nichts anführen, als dass der Schwefelwasserstoff die Rolle einer Säure spielt und dass man erwarten darf, dass er mit einer starken Base zwei Salze bildet, ein saures, KSH, und ein neutrales, K_2S. Eine thermochemische Untersuchung dieser Frage scheint jedoch den Schluss zu rechtfertigen, dass das Salz K_2S nicht in Lösung existiert, sondern dass es unter Aufnahme von Wasser in das Hydrosulfid und das Hydroxyd zerfällt:

$$K_2S + H_2O = KSH + KOH.$$

Diese Reaktion ist der zwischen Wasser und dem Oxyd stattfindenden analog:

$$K_2O + H_2O = 2KOH.$$

Die *Kaliumpolysulfide* sind Verbindungen, deren Zusammensetzung den Formeln K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4 und K_2S_5 entspricht. Sie entstehen durch Einwirkung von Schwefel auf eine Lösung des Hydrosulfids oder des Sulfids. Das Disulfid entsteht auch in der angegebenen Weise durch die Zersetzung, welche die Lösung des Hydrosulfids an der Luft erleidet. Die Polysulfide sind sämtlich gefärbte Substanzen,

welche leicht Schwefel abgeben. Durch Säuren werden sie alle unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Wenn sie eine hinreichend lange Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden, so verwandeln sie sich sämtlich in Kaliumthiosulfat, $K_2S_2O_3$. Die Umwandlung wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$K_2S_2 + 3O = K_2S_2O_3;$$
$$K_2S_3 + 3O = K_2S_2O_3 + S;$$
$$K_2S_4 + 3O = K_2S_2O_3 + 2S;$$
$$K_2S_5 + 3O = K_2S_2O_3 + 3S.$$

Der Umstand, dass kein höheres Sulfid des Kaliums als das Pentasulfid existiert, lässt vermuten, dass die Einwirkung des Schwefels auf das Monosulfid der des Sauerstoffs analog ist und dass also die Konstitution des Pentasulfids derjenigen des Sulfats entspricht:

$$K_2S + 4O = K_2SO_4;$$
$$K_2S + 4S = K_2SS_4 \text{ oder } K_2S_5.$$

Nach dieser Ansicht ist das Pentasulfid das Salz der Tetrathioschwefelsäure, $H_2SS_4\left(S_2S\begin{smallmatrix}SH\\SH\end{smallmatrix}\right)$, oder des Wasserstoffpentasulfids.

Die Substanz, welche unter dem Namen *Hepar sulfuris* oder Schwefelleber in der Medicin Anwendung findet, ist eine braune Masse, die man durch Zusammenschmelzen von Kaliumkarbonat und Schwefel erhält. Sie besteht aus Kaliumpolysulfiden, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat. Die Hauptreaktion wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3K_2CO_3 + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3CO_2.$$

Wenn die Masse erhitzt wird, so zerfällt natürlich das Thiosulfat in Sulfat und Pentasulfid:

$$4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S_5.$$

Kaliumsulfid verbindet sich mit den Sulfiden von Arsen, Antimon und Zinn zu Salzen von Sulfosäuren. Zu den am besten bekannten derselben gehören die folgenden:

Kaliumsulfarsenat, $K_3AsS_4 + H_2O$. Man erhält dasselbe durch Behandlung von Arsenpentasulfid oder Arsentrisulfid und Schwefel mit Kaliumsulfid:

$$6KSH + As_2S_5 = 2K_3AsS_4 + 3H_2S;$$

$$6KSH + As_2S_3 + 2S = 2K_3AsS_4 + 3H_2S.$$

Es entsteht auch, wenn man eine Lösung von Kaliumarsenat mit Schwefelwasserstoff sättigt.

Kaliumsulfantimonat, $K_3SbS_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$, und *Kaliumsulfarsenit*, $KAsS_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, sind ebenfalls leicht darzustellen. Das letztere entspricht offenbar in seiner Zusammensetzung dem Metarsenit $KAsO_2$. Die metarsenige Säure leitet sich von der normalen arsenigen Säure durch Austritt eines Moleküls Wasser ab:

$$H_3AsO_3 = HAsO_2 + H_2O.$$

Kaliumnitrat, KNO_3. — Das Vorkommen dieses Salzes, des sogenannten *Salpeters*, ist bereits früher besprochen worden (s. Salpetersäure). Wenn tierische Abfälle in Gegenwart von Basen zerfallen, so bilden sich als Endprodukte der Zersetzung stets Nitrate. Dieselben sind daher im Boden weit verbreitet. In Ostindien wird der in der Nähe von Wohnungen und Ställen gebildete Salpeter gesammelt und in den Handel gebracht. Dieser Prozess der Salpeterbildung wird im grossen in den sogenannten »Salpeterplantagen« künstlich ausgeführt. In diesen werden tierische Abfallstoffe mit erdigem Material, Holz, Asche u. s. w. gemischt und zu Haufen aufgeschichtet. Diese Haufen werden von Zeit zu Zeit mit Mistjauche übergossen. Nach zwei bis drei Jahren wird die äussere Schicht abgenommen und mit Wasser ausgelaugt. Die so erhaltene Lösung erhält ausser Kaliumnitrat auch Calciumnitrat und Magnesiumnitrat. Dieselbe wird mit einem Auszug von Holzasche oder mit Kaliumkarbonat behandelt, wodurch Calcium und Magnesium als Karbonate ausgeschieden werden. Der meiste Salpeter des Handels wird heutzutage aus Chilesalpeter oder Natriumnitrat gewonnen,

und zwar durch Einwirkung von Kaliumchlorid. Die Reaktion wird durch den Umstand ermöglicht, dass Natriumchlorid in Wasser weniger löslich ist als Kaliumnitrat. Natriumnitrat und Kaliumchlorid werden in den den Molekulargewichten entsprechenden Mengen in Wasser gelöst und die Lösung wird eingedampft. Kaliumnitrat krystallisiert aus:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Kaliumnitrat besitzt einen salzigen Geschmack und krystallisiert in langen rhombischen Prismen. Unter gewissen Bedingungen krystallisiert er in Rhomboedern. Wenn er in Wasser gelöst wird, so bewirkt er eine Erniedrigung der Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Teile Wasser 20 bis 30 Teile, bei 100° lösen 100 Teile Wasser 247 Teile Salpeter.

Anwendungen. Kaliumnitrat findet im Laboratorium, auch in der Feuerwerkerei Anwendung als Oxydationsmittel. Hauptsächlich dient er zur Fabrikation des Schiesspulvers.

Schiesspulver. — Die Wirkung des Schiesspulvers beruht darauf, dass es *explodiert.* Eine Explosion ist nichts anderes, als eine chemische Umwandlung, welche von einer plötzlichen Entwickelung von Gasen begleitet ist. Schiesspulver ist ein Gemisch von Salpeter, Holzkohle und Schwefel. Wenn es erhitzt wird, so gibt der Salpeter Sauerstoff und Stickstoff ab. Der Sauerstoff verbindet sich mit der Kohle zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, und der Schwefel verbindet sich mit dem Kalium zu Kaliumsulfid. Wenn ein Gemisch von Salpeter und Kohle verbrannt wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$2KNO_3 + 3C = CO_2 + CO + N_2 + K_2CO_3.$$

Wenn die erforderliche Menge Schwefel hinzugefügt wird, so wird das Kohlendioxyd, welches sonst Kaliumkarbonat bilden würde, abgegeben und das Kalium wird in Kaliumsulfid verwandelt:

$$2KNO_3 + 3C + S = 3CO_2 + N_2 + K_2S.$$

Für diese Reaktion müssten die Bestandteile in dem folgenden Verhältnis gemischt werden:

Salpeter	74.83
Kohle	13.31
Schwefel	11.86
	100.00.

Dies ist annähernd die Zusammensetzung aller Sorten Schiesspulver. Die bei der Explosion desselben entstehenden Gase nehmen ungefähr das 280fache des von dem Pulver eingenommenen Volums ein.

Kaliumnitrit, KNO_2, entsteht aus dem Nitrat, wenn dasselbe auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird. Die Reduktion wird bedeutend erleichtert, wenn man ein leicht oxydierbares Metall, z. B. Blei oder Eisen zusetzt. Wenn die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Arsentrioxyd entstehenden Gase in Kaliumhydroxydlösung eingeleitet werden, so entstehen zugleich das Nitrat und das Nitrit, die durch Krystallisation getrennt werden können.

Kaliumchlorat, $KClO_3$. — Die Bildung des Kaliumchlorats durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd ist bereits früher besprochen worden (s. S. 141). Bei der Fabrikation des Salzes hat es sich als zweckmässig erwiesen, zunächst das Calciumchlorat darzustellen und dieses mit Kaliumchlorid zu behandeln. Bei geeigneter Konzentration krystallisiert das Kaliumchlorat aus, weil es weniger löslich ist, als die beiden Salze, welche zusammengebracht werden. Das Verfahren besteht darin, dass man Chlor in eine Lösung von Calciumhydroxyd einleitet, in welcher überschüssiges Hydroxyd suspendiert ist. Der erste Vorgang besteht in der Bildung von Calciumhypochlorit. Wenn die Lösung dieses Salzes gekocht wird, so zerfällt es in Chlorat und Chlorid:

$$3Ca(OCl)_2 = Ca(O_3Cl)_2 + 2CaCl_2.$$

Wenn jetzt die Lösung mit Kaliumchlorid behandelt wird, so findet die folgende Reaktion statt:

$$Ca(O_3Cl)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2.$$

Kaliumchlorat krystallisiert monoklin. Die Krystalle besitzen einen starken Glanz. Der Geschmack des Salzes hat einige Aehnlichkeit mit dem des Salpeters. Es schmilzt bei verhältnismässig niedriger Temperatur (334°) und bei 352° beginnt die Zersetzung desselben unter Entwickelung von Sauerstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Teile Wasser 6 Teile und bei der Temperatur des Siedepunkts 60 Teile des Salzes. Da es so leicht Sauerstoff abgibt, ist es ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel und es findet als solches im Laboratorium eine ausgedehnte Anwendung. Um die oxydierende Wirkung desselben zu veranschaulichen, reibt man *eine sehr geringe Menge* desselben in einem Mörser mit etwas Schwefel *) zusammen. Es tritt Explosion ein. Mit Phosphor ist die Reaktion äusserst heftig.

Das Kaliumchlorat dient vorzugsweise zur Darstellung von Sauerstoff. Auch bei der Fabrikation von Zündhölzchen und in der Feuerwerkerei findet es Anwendung. Die Köpfe der schwedischen Sicherheitszündhölzchen bestehen aus Kaliumchlorat und Antimonsulfid. Die Reibfläche für die Zündhölzchen enthält roten Phosphor. Auch in der Medizin findet es Anwendung, namentlich als Gurgelmittel.

Kaliumperchlorat, $KClO_4$, entsteht in dem ersten Stadium der Zersetzung des Kaliumchlorats, wie bereits früher auseinandergesetzt worden ist (s. Sauerstoff). Man stellt es am besten dar, indem man das Chlorat in einem offenen Gefäss so lange erhitzt, bis das flüssig gewordene Salz wieder zu erstarren anfängt. Der Rückstand wird gepulvert und

*) Alle Versuche mit Kaliumchlorat müssen mit grosser Vorsicht ausgeführt werden. S. die Beschreibung der Versuche.

mit Wasser gewaschen, um das leicht lösliche Chlorid von dem schwer löslichen Perchlorat zu trennen. Dann löst man es in Wasser auf und lässt es auskrystallisieren. Wegen seiner geringen Löslichkeit wird das Salz in der chemischen Analyse benutzt, um die Anwesenheit von Kalium zu entdecken. Zu diesem Zweck wird die fragliche Lösung mit einer Lösung von Ueberchlorsäure versetzt. Wenn ein Niederschlag entsteht, so kann auf die Gegenwart von Kalium geschlossen werden. Wenn das Perchlorat auf 400° erhitzt wird, so gibt es seinen Sauerstoff ab und geht in das Chlorid über. Es findet einige Anwendung anstatt des Chlorats in der Feuerwerkerei, weil es beständiger und daher weniger gefährlich ist als dieses.

Kaliumperjodat, KJO_4, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Kaliumhydroxyd und Kaliumjodat. Dieses Salz ist, wie bereits bei Besprechung der Säuren des Jods erwähnt wurde, nur e i n e Form einer Gruppe von Kaliumsalzen, die sich sämtlich von der normalen Säure $J(OH)_7$ ableiten. Zu diesen Salzen gehören z. B. das *Mesoperjodat*, $K_3JO_5 + 4H_2O$, und das *Diperjodat*, $K_4J_2O_9 + 9H_2O$. Das erstere ist ein Salz der Säure H_3JO_5, die sich von der normalen Säure in folgender Weise durch Austritt von Wasser ableitet:

$$J(OH)_7 = H_3JO_5 + 2H_2O.$$

Die Diperjodsänre leitet sich von der normalen Säure in folgender Weise ab:

$$2J(OH)_7 = H_4J_2O_9 + 5H_2O.$$

Kaliumcyanid, KCN. — Wenn Stickstoff über ein stark erhitztes Gemisch von Kohle und Kaliumkarbonat geleitet wird, so entsteht, wie bereits unter Cyan erwähnt wurde, Kaliumcyanid. Ebenso wurde erwähnt, dass Kohle, welche Stickstoffverbindungen enthält, z. B. Tierkohle, mit Kaliumkarbonat erhitzt, das Karbonat zu Kalium reduziert, in dessen

Gegenwart sich dann Kohlenstoff mit Stickstoff vereinigen und Kaliumcyanid bilden. Am einfachsten bereitet man Kaliumcyanid durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6$, welches den Ausgangspunkt für die Darstellung aller Cyanverbindungen bildet. Es zerfällt zunächst in Kaliumcyanid und Ferrocyanid:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + Fe(CN)_2.$$

Das Ferrocyanid wird durch Hitze in freien Stickstoff und Eisenkarbid zerlegt:

$$Fe(CN)_2 = FeC_2 + N_2.$$

Die vollständige Zersetzung des Ferrocyanids wird daher durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2.$$

Da bei dieser Operation ein Teil des Cyans verloren geht, so wird dem Ferrocyanid gewöhnlich etwas Kaliumkarbonat zugesetzt. Dasselbe setzt sich mit dem Ferrocyanid zu Kaliumcyanid und Eisenkarbonat um:

$$Fe(CN)_2 + K_2CO_3 = FeCO_3 + 2KCN.$$

Das Eisenkarbonat zerfällt aber unter dem Einfluss der Hitze in Eisenoxydul und Kohlendioxyd:

$$FeCO_3 = FeO + CO_2.$$

Das Eisenoxydul gibt sodann seinen Sauerstoff an einen Teil des Kaliumcyanids ab und verwandelt dieses dadurch in Kaliumcyanat. Die vollständige Reaktion zwischen dem Ferrocyanid und dem Karbonat wird daher durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe.$$

Das in dieser Weise dargestellte Produkt enthält notwendigerweise etwas Cyanat, was jedoch für den gewöhnlichen Gebrauch des Salzes gleichgiltig ist. Kaliumcyanid löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliesst in Berührung mit feuchter Luft. Wenn es mit Wasser gekocht wird, so zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Kaliumformiat und Ammoniak:

$$KCN + 2H_2O = KCO_2H + NH_3.$$

Es hat im geschmolzenen Zustand eine grosse Verwandtschaft für Sauerstoff, wie seine Einwirkung auf Eisenoxydul und Bleioxyd (s. S. 469) zeigt. Infolge dieser Eigenschaft ist es ein wertvolles Reduktionsmittel und es wird häufig im Laboratorium als solches benutzt.

Ebenso wie sich das Fluorid, das Chlorid, Bromid und Jodid des Kaliums mit den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden anderer Metalle verbinden, so verbindet sich auch das Kaliumcyanid mit den Cyaniden anderer Metalle zu Doppelcyaniden. Sie sind im allgemeinen den Doppelchloriden und ähnlichen Verbindungen analog zusammengesetzt. Silbercyanid z. B. bildet die Verbindung $AgCy.KCy$ oder $AgKCy_2$, in welcher, wie es gebräuchlich ist, die Cyangruppe CN mit Cy bezeichnet ist. Ferrocyanid bildet die Verbindungen K_4FeCy_6 oder $4KCy.FeCy_2$ und K_3FeCy_6 oder $3KCy.FeCy_3$. Die Doppelcyanide sind zum grössten Teil in Wasser löslich. Daher löst Kaliumcyanid manche Metallniederschläge. Es findet bei analytischen Operationen vielfache Anwendung.

Kaliumcyanat, $KCNO$. — Das Cyanat entsteht durch Oxydation aus dem Cyanid, wenn dieses geschmolzen und der geschmolzenen Masse Bleioxyd oder Mennige zugesetzt wird. Man erhält es sehr leicht durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid mit Mangandioxyd. Die Reaktion besteht darin, dass zuerst das Ferrocyanid zersetzt und dann das gebildete Kaliumcyanid oxydiert wird. Die Masse wird mit Alkohol ausgezogen, da das Cyanat selbst bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser in Kaliumkarbonat und Ammoniumkarbonat verwandelt wird:

$$2KCNO + 4H_2O = K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3.$$

Aus einem Cyanat lässt sich die Cyansäure nicht durch Säuren abscheiden, da sie sofort unter Aufnahme von Wasser in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt:

$$CNOH + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Kaliumsulfocyanat, KCNS. — Ebenso wie Kaliumcyanid durch Aufnahme von Sauerstoff in Kaliumcyanat übergeht, geht es durch Aufnahme von Schwefel in Kaliumsulfocyanat über:

$$KCN + S = KCNS.$$

Man erhält es leicht durch Hinzufügen von Schwefel zu geschmolzenem Kaliumcyanid oder durch Erhitzen eines Gemisches von entwässertem Kaliumferrocyanid, Kaliumkarbonat und Schwefel. Es krystallisiert namentlich aus seiner Lösung in Alkohol gut aus. Es ist zerfliesslich, und wenn es in Wasser gelöst wird, so bewirkt es eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Wenn z. B. 500 g des Salzes in 400 g Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst werden, so sinkt die Temperatur auf -20^0. Es wird nicht wie das Cyanat durch Wasser zersetzt.

Kaliumsulfat, K_2SO_4. — Dieses Salz kommt mit anderen Salzen verbunden in der Natur vor, namentlich im *Kainit*, welcher aus Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid der Formel $K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 + 6H_2O$ entsprechend zusammengesetzt ist. Es kommt in Stassfurt und in Kalusz vor. Kaliumsulfat findet in der Medizin Anwendung, sowie bei der Darstellung des Alauns und des Kaliumkarbonats.

Primäres oder saures Kaliumsulfat, $KHSO_4$. — Dieses Salz erhält man als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salpetersäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salpeter. Es kommt in der Grotto del Solfo bei Neapel vor und wird durch Behandlung des neutralen Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Wenn es über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so verwandelt es sich durch Austritt von Wasser in das Disulfat:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O.$$

Wenn das Disulfat in Berührung mit basischen Oxyden er-

hitzt wird, so zerfällt es unter Bildung von Sulfaten. Die Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3.$$

Das auf diese Weise gebildete Schwefeltrioxyd wirkt im nascierenden Zustand sehr heftig auf die anwesenden Oxyde ein. Daher ist das saure Kaliumsulfat ein ausgezeichnetes Mittel, durch welches sich gewisse Mineralsubstanzen zersetzen lassen, die von den gewöhnlichen Reagentien nicht leicht angegriffen werden. Seine Wirkung beruht darauf, dass es in Disulfat und Wasser und dass das Disulfat weiter in normales Sulfat und Schwefeltrioxyd zerfällt. Ausser diesem Disulfat oder Pyrosulfat sind noch einige andere Salze bekannt, die sich von einer anderen Form der Dischwefelsäure ableiten. Zwei gute Beispiele sind die beiden Salze, deren Zusammensetzung durch die Formeln $K_3H(SO_4)_2$ und $KH_3(SO_4)_2$ ausgedrückt wird. Die Säure, von welcher sie sich ableiten, hat die Formel $H_4S_2O_8$. Sie leitet sich von der normalen Schwefelsäure durch den Austritt von vier Molekülen Wasser aus zwei Molekülen der Säure ab:

$$2S(OH)_6 = H_4S_2O_8 + 4H_2O.$$

Diese Säure hat vielleicht die der folgenden Formel entsprechende Konstitution:

$$(HO)_2OS\langle{}^{O}_{O}\rangle SO(OH)_2 = H_4S_2O_8.$$

Sulfite. — Wenn in eine Lösung von Kaliumkarbonat so lange Schwefeldioxyd eingeleitet wird, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht, so entsteht *Kaliumsulfit*, K_2SO_3. Wenn in die Lösung dieses Salzes das Gas weiter bis zur Sättigung eingeleitet wird, so entsteht das *saure Sulfit*, $KHSO_3$. Wenn die Lösung des Karbonats heiss und konzentriert ist, so ist das Produkt das *Disulfit*, $K_2S_2O_5$, welches zum Sulfit in derselben Beziehung steht wie das Disulfat zum Sulfat. Es ist das Salz einer Säure von der Formel $H_2S_2O_5$, der dischwefligen Säure:

$$2H_2SO_3 = H_2S_2O_5 + H_2O.$$

Dieselbe steht zur schwefligen Säure in derselben Beziehung wie die Dischwefelsäure zur Schwefelsäure.

Karbonate. — Das normale Salz, K_2CO_3, ist der Hauptbestandteil der Holzasche. Wenn dieselbe mit Wasser ausgezogen wird, so geht das Karbonat in Lösung. Das Salz, welches man durch Eindampfen dieser Lösung erhält, die sogenannte *Potasche*, lässt sich in verschiedener Weise reinigen. Früher wurde sämtliches Kaliumkarbonat aus Holzasche gewonnen, während jetzt kaum noch die Hälfte sämtlicher Potasche dieser Quelle entstammt. Ausserdem wird Potasche aus den Rückständen der Rübenzuckerfabrikation, aus Wollschweiss und aus Kaliumsulfat und Kaliumchlorid (Stassfurter Abraumsalze) gewonnen. Aus dem Sulfat und dem Chlorid wird das Karbonat nach demselben Verfahren dargestellt, welches zur Darstellung des Natriumkarbonats aus Natriumchlorid dient. Dasselbe wird später (s. Natriumkarbonat) beschrieben werden. Das Salz krystallisiert aus sehr konzentrierten wässerigen Lösungen. Es ist zerfliesslich und löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung. Die Lösung besitzt eine stark alkalische Reaktion.

Saures Kaliumkarbonat, $HKCO_3$, erhält man durch Ueberleiten von Kohlendioxyd über das normale Salz oder durch Einleiten des Gases in eine konzentrierte Lösung des Salzes. Es ist in Wasser viel weniger löslich, als das normale Salz. Wenn das trockene Salz erhitzt wird, so gibt es Kohlendioxyd ab und verwandelt sich in das normale Salz:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn die wässerige Lösung erwärmt wird und selbst wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet.

Phosphate. — Es sind drei Phosphate des Kaliums bekannt: (1) *Tertiäres oder normales Kaliumphosphat*, K_3PO_4;

(2) *sekundäres oder Dikaliumphosphat*, K_2HPO_4, und (3) *primäres* oder *Monokaliumphosphat*, KH_2PO_4. Ausser der bereits auf S. 383 und 550 erwähnten Art und Weise, in welcher die beiden letzteren Salze zerfallen, wenn sie erhitzt werden, bieten die Eigenschaften dieser Salze nichts besonders bemerkenswertes.

Kaliumsilikat, K_2SiO_3. — Eine Verbindung, deren Zusammensetzung genau der angegebenen Formel entspricht, ist nicht dargestellt worden. Eine Lösung von Kaliumsilikat in Wasser erhält man durch Lösen von Sand oder amorphem Siliciumdioxyd in Kaliumkarbonat oder Kaliumhydroxyd. Es wird im grossen durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver mit gereinigter Potasche dargestellt. Es hat den Namen *Wasserglas*, weil seine Lösung an der Luft zu einer glasartigen Masse eintrocknet. Zum Unterschied von der entsprechenden Natriumverbindung nennt man es *Kaliwasserglas*.

Rubidium, Rb (A.G. 85.2).
Cäsium, Cs (A.G. 132.7).

Diese beiden Elemente sind weit verbreitet, aber nur in geringen Mengen. Sie kommen gewöhnlich zusammen mit Kalium vor, mit dem sie grosse Aehnlichkeit haben. Sie sind von Bunsen und Kirchhoff vermittelst der Spektralanalyse entdeckt worden. Die Namen der Metalle beziehen sich auf die Farbe besonders charakterischer Linien ihrer Spektra. Das Spektrum des Rubidiums ist durch doppelte rote Linie ausgezeichnet (*rubidus*, dunkelrot). Das Cäsium wurde im Dürkheimer Mineralwasser aufgefunden, und durch zwei charakteristische blaue Linien (*cäsius*, himmelblau) erkannt. Rubidium kommt in verschiedenen Varietäten von Glimmer (Lepidolith) vor. Das Mineral *Pollux*, ein Silikat von Cäsium und Aluminium, enthält Cäsium als wesentlichen Bestandteil.

Es ist bemerkenswert, dass die Elemente Rubidium und

Cäsium, die so grosse Aehnlichkeit mit dem Kalium haben, in der Regel mit diesem gemeinsam in der Natur vorkommen. Dasselbe beobachtet man bei der Gruppe, die aus Chlor, Brom und Jod besteht, sowie bei derjenigen, welche aus Schwefel, Selen und Tellur besteht. Das Chlor wird häufig von Brom und Jod, der Schwefel von Selen und Tellur begleitet, Chlor und Schwefel kommen aber in viel grösseren Mengen vor, als die begleitenden Elemente. Auch die Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Glieder jeder Gruppe ist annähernd dieselbe.

Das **Rubidium** wird nach derselben Methode dargestellt wie das Kalium. Es besitzt eine silberweisse Farbe. Es lässt sich in Dampf verwandeln, welcher eine blaue Farbe hat. An der Luft entzündet es sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Auf Wasser übt er dieselbe Wirkung aus wie das Kalium, und seine Salze haben grosse Aehnlichkeit mit den Kaliumsalzen.

Das **Cäsium** ist noch nicht isoliert worden. Wenn man das Chlorid der Einwirkung eines starken elektrischen Stroms unterwirft, so scheiden sich an dem einen Pol Kügelchen des Metalls ab, dieselben entzünden sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Die Salze des Cäsiums haben grosse Aehnlichkeit mit den Salzen des Rubidiums und des Cäsiums.

Natrium, Na (A.G. 23).

Vorkommen. — Natrium kommt in der Natur weit verbreitet und in grossen Mengen, hauptsächlich mit Chlor verbunden vor. Es findet sich in einer Anzahl von Silikaten und ist in Pflanzen enthalten, namentlich solchen, die am Meeresufer oder im Meereswasser wachsen. Ebenso wie die Asche der Landpflanzen viel Kaliumkarbonat enthält, enthält die Asche der Meerespflanzen viel Natriumkarbonat. Es kommt überall im Boden vor, wenn auch gewöhnlich in geringen

Mengen. Von anderen natürlichen Natriumverbindungen verdienen noch das Nitrat, der sogenannte *Chilesalpeter*, und der in Grönland in grosser Menge vorkommende *Kryolith* erwähnt zu werden. Derselbe ist ein Doppelfluorid von Natrium und Aluminium von der Formel Na_3AlF_6 oder $AlF_3.3NaF$.

Darstellung. — Das Natrium wird nach demselben Verfahren wie das Kalium aus dem Karbonat dargestellt. Es findet die folgende Reaktion statt:

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO.$$

Die Reduktion des Natriums findet viel leichter statt als die des Kaliums, und es ist nicht nötig, das Gemisch von Kohle und Natriumkarbonat durch Glühen des Salzes einer organischen Säure darzustellen. Das Karbonat wird mit gepulverter Holzkohle oder Anthracitkohle und Calciumkarbonat gemischt. Zuweilen wird diese Masse mit Oel gemischt und in einem Tiegel geglüht.

Eine andere Methode der Darstellung des Natriums im grossen ist neuerdings von Castner eingeführt worden. Dieselbe besteht im wesentlichen darin, dass Natriumhydroxyd mit einem innigen Gemenge von Eisen und Kohle erhitzt wird. Dieses Gemenge wird bereitet, indem man das Eisen mit geschmolzenem Pech vermischt, erkalten lässt, die Masse zerkleinert und unter Abschluss der Luft auf eine verhältnismässig hohe Temperatur erhitzt. Die Reduktion soll bei 825°, anstatt, wie bei dem älteren Verfahren, bei 1400° stattfinden. Die Hauptreaktion wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$6NaOH + FeC_2 = 2Na_2CO_3 + 6H + 2Na + Fe.$$

Die Darstellung des Natriums ist ein sehr wichtiges Problem. Wenn sich nämlich dieses Metall auf billige Weise darstellen lässt, so lässt sich auch das wichtige Metall Aluminium billig darstellen. Beide Metalle kommen in der Natur in unbegrenzter Menge vor, allein sie sind beide so fest

mit anderen Elementen verbunden, dass die Isolierung derselben ziemlich bedeutende Schwierigkeiten bietet.

Eigenschaften. — Das Natrium hat in seinen Eigenschaften sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Kalium. Es schwimmt auf Wasser, hat starken Metallglanz und ist bei gewöhnlicher Temperatur so weich wie Wachs. Es zersetzt das Wasser, aber nicht so leicht wie Kalium. Sein spezifisches Gewicht ist 0.9735 und es schmilzt bei 95.6°. Der Dampf des Natriums ist in dünnen Schichten farblos, in dicken Schichten dagegen purpurrot. Das geschmolzene Metall nimmt beim Erstarren Krystallform an. An feuchter Luft verwandelt es sich in das Hydroxyd.

Anwendungen. — Das Natrium wird zur Isolierung einiger Elemente benutzt, deren Oxyde sich nicht leicht reduzieren lassen, z. B. Aluminium, Magnesium und Silicium. Dieselben werden durch Behandlung der Chloride mit Natrium dargestellt. Silicium wird jedoch zweckmässiger durch Behandlung von Kaliumfluosilikat, K_2SiF_6, mit Natrium dargestellt. Das Natrium dient ferner in Verbindung mit Quecksilber als Natriumamalgam zur Gewinnung von Silber und Gold aus ihren Erzen. Auch im Laboratorium findet es vielfache Anwendung.

Natriumhydrid, Na_2H, entsteht in derselben Weise wie die entsprechende Kaliumverbindung, mit welcher sie in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit hat.

Natriumchlorid, NaCl. — Dies ist die unter dem Namen *Salz*, *Kochsalz* oder *Steinsalz* allgemein bekannte Substanz. Es kommt in der Natur sehr verbreitet und in ungeheuren Mengen vor. Die bedeutendsten Steinsalzlager sind die von Wieliczka in Galizien, Stassfurt und Reichenhall in Deutschland und von Cheshire in England. Ausser diesen gibt es sowohl in Europa, als auch in den Vereinigten Staaten,

in Afrika und in Asien zahlreiche andere Steinsalzlager. Da das Salz in Wasser leicht löslich ist, so ist es in vielen Quellen und Flüssen, in Seen und im Meerwasser enthalten. Das letztere enthält 2.7 Prozent Salz. An manchen Orten wird festes Steinsalz bergmännisch gewonnen. Häufig lässt man Wasser in die Salzschichten eintreten und pumpt dasselbe, wenn es längere Zeit mit dem Salz in Berührung gewesen ist, wieder empor. Die so erhaltene Lösung wird ebenso wie die natürlichen Soolwasser durch geeignete Vorrichtungen eingedampft. In der Regel lässt man die Soole eine hohe, aus Reisigbündeln aufgeschichtete Wand, ein sogenanntes Gradierwerk, herabtropfen, damit die Flüssigkeit einer möglichst grossen Oberfläche der Luft ausgesetzt ist. Die konzentrierte Lösung wird schliesslich in eisernen Pfannen weiter eingedampft.

In heissen Gegenden gewinnt man Kochsalz aus dem Meerwasser, indem man dasselbe durch die Sonnenwärme verdunsten lässt. Man stellt in dem Boden grosse flache Vertiefungen her, in welche das Wasser während der Flut eintritt. Nach einigen Monaten wird die Mutterlauge abgelassen, das ausgeschiedene Salz gesammelt und einem Reinigungsprozess unterworfen.

Das in der einen oder anderen Weise gewonnene Salz ist nicht rein. Es enthält stets Natriumsulfat, sowie etwas Magnesiumchlorid und Calciumchlorid. Die letzteren Beimengungen bewirken, dass das Salz an der Luft feucht wird. Reines Salz zieht die Feuchtigkeit nicht an.

Natriumchlorid krystallisiert in farblosen, durchsichtigen Würfeln. Die natürlichen Krystalle haben zuweilen eine blaue Farbe. Wenn sich das Salz aus einer verdunstenden Lösung ausscheidet, so vereinigen sich die Würfelchen zu Gruppen von der Gestalt hohler Pyramiden. Wenn die Kochsalzlösung Harnstoff oder Borsäure enthält, so scheidet sich das Salz in Form von Oktaëdern oder in Kombinationen von Würfel

und Oktaëder aus. Die Krystalle enthalten etwas Wasser eingeschlossen. Wenn man die Krystalle erhitzt, so entweicht dieses Wasser mit einem eigentümlichen knisternden Geräusch, das Salz *dekrepitiert*.

Natriumchlorid schmilzt bei 776° und ist bei Rotglut flüchtig. In heissem Wasser ist es nur wenig mehr löslich, als in kaltem. Bei 100° lösen 100 Teile Wasser 39 und bei gewöhnlicher Temperatur 36 Teile Salz.

Natriumchlorid bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung aller anderen Natriumverbindungen. Ebenso dient es zur Darstellung des Chlorwasserstoffs und des Chlors, wie bereits früher ausführlich beschrieben worden ist. Bei der Darstellung der Salzsäure nach dem gewöhnlichen Verfahren wird das Natriumchlorid in Natriumsulfat verwandelt. Wie die wichtigsten Verbindungen des Natriums aus dem Chlorid dargestellt werden, soll weiter unten beschrieben werden. Salz ist für das Leben des Menschen und vieler Tiere notwendig. Welche Rolle es in dem tierischen Organismus spielt, ist nicht aufgeklärt, aber es ist durch den ganzen Körper hindurch in geringer Menge verbreitet.

Natriumfluorid, *Natriumbromid* und *Natriumjodid* haben grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kaliumsalzen.

Natriumhydroxyd, NaOH. — Diese Verbindung hat in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit dem Kaliumhydroxyd. Weil es billiger ist, findet es eine viel ausgedehntere Anwendung als dieses. Man erhält es durch Einwirkung von Calciumhydroxyd auf gelöstes Natriumkarbonat. Es entsteht unlösliches Calciumkarbonat und lösliches Natriumhydroxyd:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH.$$

Die Substanz wird gewöhnlich *Aetznatron* genannt. Sie findet ausgedehnte Anwendung in der Seifenfabrikation.

Oxyde. — Das Natrium bildet zwei Oxyde, das Mon-

oxyd, Na_2O, und das Peroxyd, Na_2O_2. Das Natrium unterscheidet sich also in dieser Hinsicht von dem Kalium, welches die beiden Oxyde K_2O und K_2O_4 bildet.

Das *Hydrosulfid* und die *Sulfide* des Natriums werden in derselben Weise wie die entsprechenden Kaliumverbindungen dargestellt, mit denen sie grosse Aehnlichkeit haben.

Natriumsulfantimonat, Na_3SbS_4, auch Schlippe'sches Salz genannt, ist ein besonders schönes Beispiel eines Sulfosalzes. Man erhält es durch Auflösen von Antimonpentasulfid in einer Lösung von Natriumsulfid:

$$Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4.$$

Natriumnitrat, $NaNO_3$. — Diese Verbindung, der sogenannte Chilesalpeter kommt in grosser Menge im südlichen Peru an der chilenischen Grenze vor. Das natürliche Salz enthält ausser dem Nitrat Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumjodid. Es hat grosse Aehnlichkeit mit Kaliumnitrat, kann jedoch nicht statt dieses Salzes zur Bereitung des Schiesspulvers benutzt werden, weil es an der Luft feucht wird und sich nicht so schnell zersetzt wie das Kaliumsalz. Es dient zur Fabrikation der Salpetersäure und des gewöhnlichen Salpeters. Auch auf Jod wird der Chilesalpeter verarbeitet und es werden bedeutende Mengen dieses Elementes aus demselben gewonnen.

Natriumsulfat, Na_2SO_4. — Dieses Salz wurde zuerst von Glauber dargestellt, und zwar in derselben Weise, wie es auch jetzt dargestellt wird, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz. Dieses Salz, gewöhnlich Glaubersalz genannt, kommt in verschiedenen Mineralwassern, z. B. dem von Friedrichshall und Karlsbad vor. An manchen Orten kommt auch festes Glaubersalz in geringer Menge vor. Bedeutende Mengen des Salzes werden in den Sodafabriken dargestellt, indem das erste Stadium der Sodafabri-

kation in der Umwandlung des Chlorids in das Sulfat besteht. Auch bei der Bereitung der Salpetersäure aus Chilesalpeter wird es als Nebenprodukt gewonnen.

Grosse Mengen von Natriumsulfat werden jetzt durch Einwirkung von Magnesiumsulfat auf Natriumchlorid gewonnen. Dies Verfahren wird in Stassfurt angewandt, wo sowohl Magnesiumsulfat, als auch Natriumchlorid in ungeheuren Mengen vorkommen. Zwischen konzentrierten Lösungen findet bei niedriger Temperatur die folgende Reaktion statt:

$$2NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

Es krystallisiert in grossen farblosen monoklinen Prismen mit 10 Molekülen Wasser. Diese Krystalle bilden sich jedoch nur bei Temperaturen unter 33°. Wenn eine gesättigte Lösung auf eine Temperatur zwischen 33° und 40° abgekühlt wird, so scheidet sich das Salz ohne Krystallwasser ab. Wenn das krystallisierte Salz auf 33° erwärmt wird, so verliert es einen Teil des Krystallwassers. Das Salz ist am leichtesten in Wasser von 33° löslich. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Diese Umstände machen es wahrscheinlich, dass bei Temperaturen unter 33° die Verbindung $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in der Lösung enthalten ist. Wenn die Lösung über diese Temperatur hinaus erhitzt wird, so zerfällt wahrscheinlich diese Verbindung und das wasserfreie Salz sowie das Salz mit weniger als 10 Molekülen Krystallwasser sind weniger löslich. Eins von den zehn Molekülen Wasser ist fester gebunden als die übrigen. Dasselbe ist wahrscheinlich nicht als Wasser, sondern als Hydroxyl in in der Verbindung enthalten. Dem Salze würde dann die Formel $OS\begin{cases}(OH)_2\\(ONa)\end{cases}$ ($= Na_2SO_4 + H_2O$) zukommen.

Natriumsulfat bildet leicht übersättigte Lösungen, aus denen sich das Salz sehr schnell ausscheidet, wenn die Lösung erschüttert wird, wenn ein Krystall des Salzes hinein-

geworfen oder wenn sie auf —8° abgekühlt wird. Diese Erscheinung zeigen auch andere Salze, aber das Natriumsulfat in besonders auffallender Weise.

An der Luft verliert das Salz sein Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver. Es ist dies der bereits früher (S. 73) erwähnte Verwitterungsprozess.

Natriumsulfat findet Anwendung als Abführmittel und zur Erzeugung künstlicher Kälte. Eine gute Kältemischung erhält man, wenn man es mit konzentrierter Salzsäure mischt. Es entsteht Natriumchlorid und das Krystallwasser des Sulfats wird flüssig. Dieser Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ist von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet. Mit einer solchen Kältemischung lässt sich mit Leichtigkeit Eis darstellen. Das Sulfat findet vorzugsweise in der Sodafabrikation und in der Glasfabrikation Anwendung.

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. — Dieses Salz, gewöhnlich *unterschwefligsaures Natron* genannt, wird im grossen durch Behandlung von Aetznatron mit Schwefel und Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung dargestellt. Bei der Einwirkung von Schwefel auf Kaliumkarbonat entstehen, wie erwähnt wurde, Kaliumpolysulfide und Kaliumthiosulfat. Eine ähnliche Reaktion findet statt, wenn Schwefel auf Natriumhydroxyd einwirkt. Die in der Lösung enthaltenen Polysulfide geben an das Sulfit Schwefel ab und verwandeln dasselbe in das Thiosulfat:

$$Na_2S_2 + Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2S_2O_3.$$

Man stellt es auch durch Kochen einer Natriumsulfitlösung mit Schwefel dar:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Das Salz findet hauptsächlich in der Photographie Anwendung. Es dient zum Fixieren der Photographien, d. h. zum Auflösen des überschüssigen Silbersalzes auf einer Platte,

welche belichtet worden und auf welcher ein Bild entwickelt worden ist. Die Wirkung beruht auf der Bildung eines löslichen Doppelsalzes von Natrium und Silber (s. Silber).

Natriumkarbonat, Na_2CO_3. — Dieses Salz, gewöhnlich *Soda* genannt, ist eine der wichtigsten Natriumverbindungen, die fabrikmässig dargestellt werden. Um eine Vorstellung von der Bedeutung desselben zu bekommen, braucht man nur zu bedenken, dass es ein wesentliches Material für die Seifenfabrikation und die Glasfabrikation bildet. Es kommt in der Asche der Meerespflanzen vor. Früher wurde es ausschliesslich aus dieser Asche gewonnen, während es jetzt nach zwei verschiedenen Methoden aus dem Natriumchlorid gewonnen wird. Da dieselben von grosser Wichtigkeit sind und interessante Anwendungen chemischer Prinzipien bilden, so sollen sie weiter unten beschrieben werden.

Eigenschaften. — Wasserfreies Natriumkarbonat ist ein weisses Pulver, welches man durch Erhitzen des krystallisierten Salzes erhält. Auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt, schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht unter Wärmeentwickelung in Wasser auf, doch ist die Wirkung nicht so auffallend wie beim Kaliumkarbonat. Das krystallisierte Salz hat die Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 10H_2O$, es enthält also dieselbe Anzahl von Wassermolekülen wie das Sulfat. Es verwittert auch wie dieses an der Luft. Wenn es erhitzt wird, so schmilzt es in seinem Krystallwasser und es scheidet sich das Salz $Na_2CO_3 + H_2O$ oder $(HO)_2C(ONa)_2$ aus. Wenn dieses Salz stärker erhitzt wird, so verwandelt es sich in das wasserfreie Salz. Das Verhalten des Karbonats gegen Wasser erinnert an das Verhalten des Sulfats. Seine grösste Löslichkeit hat es bei 33°. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich dieselbe, welche den entsprechenden Erscheinungen beim Sulfat

zu Grunde liegt, d. h. bei Temperaturen unter 33° ist wahrscheinlich das Salz $Na_2CO_3 + 10H_2O$ in der Lösung enthalten, während dasselbe bei höheren Temperaturen in Wasser und Salze mit einem geringeren Krystallwassergehalt zerfällt. Die Krystalle von Natriumkarbonat, welche 10 Moleküle Krystallwasser enthalten, gehören dem monoklinen System an.

Anwendungen. — Natriumkarbonat wird in grossen Mengen bei der Glasfabrikation und zur Darstellung von Aetznatron benutzt. Das letztere dient vorzugsweise zur Seifenfabrikation.

Das Leblanc'sche Verfahren der Sodabereitung. — Bei der Sodafabrikation handelt es sich um die Verwandlung des Natriumchlorids in das Natriumkarbonat. Das älteste Verfahren, nach welchem sich diese Umwandlung ausführen lässt, ist das Leblanc'sche. Während der französischen Revolution war die Zufuhr fremder Potasche nach Frankreich abgeschnitten. Die Regierung setzte daher einen Preis aus für die Erfindung eines Verfahrens zur Gewinnung von Soda aus Kochsalz. Die damals von Leblanc vorgeschlagene Methode, welche noch bis in die neueste Zeit fast ausschliesslich in Gebrauch war, besteht aus drei Reaktionen:

(1) Das Natriumchlorid wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

(2) Das auf diese Weise dargestellte Natriumsulfat wird mit Kohle erhitzt, wodurch es zu Natriumsulfid reduziert wird:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2.$$

(3) Das Natriumsulfid wird mit Calciumkarbonat erhitzt, wodurch Natriumkarbonat und Calciumsulfid entsteht:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Die Umwandlung des Sulfats in das Karbonat lässt sich daher durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2.$$

Calciumsulfid ist in Wasser unlöslich. Wenn daher die Masse mit Wasser behandelt wird, so wird das Natriumkarbonat gelöst, während das Calciumsulfid ungelöst bleibt.

Bei der praktischen Ausführung des Prozesses wird das Natriumsulfat mit Kohle und Calciumkarbonat gemischt und das Gemisch wird in besonderen Oefen erhitzt. Die Kohle reduziert das Sulfat zum Sulfid, welches dann in der angegebenen Weise auf das Calciumkarbonat einwirkt. Das Produkt dieses Prozesses ist die sogenannte *Rohsoda*. Sie besteht hauptsächlich aus Natriumkarbonat und Calciumsulfid, enthält ausserdem etwas Calciumoxyd und geringe Mengen verschiedener anderer Substanzen. Um dieses Produkt zu reinigen, wird es zerkleinert, mit Wasser behandelt und die Lösung wird eingedampft. Aus derselben scheidet sich das Salz $Na_2CO_3 + 2H_2O$ aus. Dasselbe wird herausgeschöpft, getrocknet und durch Erhitzen entwässert. Das Produkt ist die *kalcinierte gereinigte Soda* des Handels. Dieselbe enthält stets etwas Sulfat und Chlorid, sowie eine geringe Menge Sulfit.

Wenn man die kalcinierte Soda in Wasser löst und aus der Lösung auskrystallisieren lässt, so erhält man grosse Krystalle von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 10H_2O$. Dies ist die sogenannte *krystallisierte Soda*.

Die meiste Soda des Handels ist die kalcinierte. Die Mutterlauge, welche bei der Krystallisation der Soda zurückbleibt, enthält infolge der Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Natriumkarbonat etwas Natriumhydroxyd. Dieses kann durch Einleiten von Kohlendioxyd in das Karbonat verwandelt werden. Es kann auch zum Teil von dem Karbonat getrennt und als Hydroxyd in den Handel gebracht werden.

In neuerer Zeit hat man ein Verfahren für die Sodafabrikation erfunden, bei welchem der Gebrauch von Schwefelsäure umgangen wird. Dasselbe besteht darin, dass man ein heisses Gemisch von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf

über Natriumchlorid strömen lässt. Es findet der folgende Vorgang statt:

$$2NaCl + SO_2 + H_2O + O = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Da bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren sämtlicher Schwefel mit Calcium zu Calciumsulfid verbunden bleibt, welches wertlos ist, so hat man ein Verfahren ausfindig gemacht, durch welches sich der Schwefel wiedergewinnen und zur Erzeugung von Schwefeldioxyd benutzen lässt. Dasselbe besteht darin, dass in die Rückstände, aus denen die Soda durch Wasser ausgelaugt ist, Luft eingeblasen wird, wodurch das Calciumsulfid in Thiosulfat und Polysulfide verwandelt wird. Wenn dieses Gemisch mit Salzsäure behandelt wird, so scheidet sich der Schwefel infolge der folgenden Reaktion aus:

$$CaS_2O_3 + 2CaS_3 + 6HCl = 3CaCl_2 + 3H_2O + 8S.$$

Ammoniaksodaprozess. — Ein anderes Verfahren, welches jetzt zur Fabrikation von Soda ausgedehnte Anwendung findet, ist das *Solvay'sche Verfahren* oder der Ammoniaksodaprozess. Dies Verfahren stützt sich auf die Thatsache, dass das saure Natriumkarbonat, $HNaCO_3$, in Wasser verhältnismässig schwer löslich ist. Wenn daher saures Ammoniumkarbonat, HNH_4CO_3, zu einer Lösung von Kochsalz hinzugefügt wird, so krystallisiert saures Natriumkarbonat, $HNaCO_3$, aus und Ammoniumchlorid bleibt in der Lösung:

$$NaCl + HNH_4CO_3 = HNaCO_3 + NH_4Cl.$$

Wenn das so gewonnene saure Karbonat erhitzt wird, so gibt es Kohlendioxyd ab und geht in das normale Salz über:

$$2HNaCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das abgegebene Kohlendioxyd wird in Ammoniak eingeleitet und so in Form von saurem Ammoniumkarbonat wiedergewonnen:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 = HNH_4CO_3.$$

Das in der ersten Reaktion gebildete Ammoniumchlorid wird

mit Kalk oder Magnesia, MgO, behandelt. Das Ammoniak, welches man durch diese Behandlung erhält, dient wieder zur Bereitung von Ammoniumkarbonat. Statt des Kalks wird deshalb mit Vorteil Magnesia benutzt, weil sich das Magnesiumchlorid, welches man erhält, wieder in einfacher Weise in das Oxyd verwandeln lässt. Wenn es nämlich zur Trockne eingedampft und erhitzt wird, so setzt es sich mit Wasser zu Magnesia und Chlorwasserstoff um:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Nach diesem Verfahren wird jetzt eine bedeutende Menge Soda fabriziert.

Gewinnung von Soda aus Kryolith. — Da der Kryolith in der Natur in grossen Mengen vorkommt und billig zu haben ist, so wird er an manchen Orten auf Soda verarbeitet. Die Reaktionen, durch welche dasselbe geschieht, sind die folgenden:

(1) Durch Einwirkung von Calciumkarbonat auf Kryolith bei hoher Temperatur entsteht Natriumaluminat, Calciumfluorid und Kohlendioxyd:

$$Na_3AlF_6 + 3CaCO_3 = 3CaF_2 + Na_3AlO_3 + 3CO_2.$$

(2) Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Lösung des Aluminats wird Aluminiumhydroxyd ausgeschieden, während Natriumkarbonat in Lösung bleibt:

$$2Na_3AlO_3 + 3CO_2 + 3H_2O = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3.$$

Nachdem das Gemisch von Kryolith und Calciumkarbonat oder Kreide erhitzt worden ist, wird die Masse mit Wasser behandelt. Das Natriumaluminat löst sich auf, während das Calciumfluorid ungelöst bleibt. Dann wird die Lösung von dem unlöslichen Rückstand getrennt und Kohlendioxyd in dieselbe eingeleitet.

Saures oder primäres Natriumkarbonat, $HNaCO_3$. — Dieses Salz wird gewöhnlich Natriumbikarbonat oder doppeltkohlensaures Natron genannt. Man erhält es leicht durch

Ueberleiten von Kohlendioxyd über gewöhnliches Karbonat, welches in seinem Krystallwasser gelöst ist:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2HNaCO_3.$$

Wenn es erhitzt wird, so gibt es Kohlendioxyd und Wasser ab und verwandelt sich in das normale Salz. Wie bereits bei der Beschreibung des Ammoniaksodaprozesses erwähnt wurde, ist das saure Natriumkarbonat in Wasser viel schwerer löslich als das normale Salz. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Teile Wasser ungefähr 10 Teile des Salzes.

Es findet in der Medizin sowie zur Bereitung von Sodawasser und anderen moussierenden Getränken Anwendung.

Natriumkaliumkarbonat, $KNaCO_3 + 12H_2O$ ist ein interessantes Beispiel eines Salzes einer zweibasischen Säure, welches zwei verschiedene Metalle enthält. Man erhält es leicht durch Vermischen von Lösungen von Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat. Aus einer Lösung scheidet es sich in grossen Krystallen ab.

Phosphate. — Es gibt drei Natriumphosphate, ebenso wie es drei Kaliumphosphate gibt. Am leichtesten darzustellen ist das sekundäre Salz, HNa_2PO_4, die Substanz, welche man gewöhnlich kurz als Natriumphosphat bezeichnet. Wenn eine Lösung dieses Salzes mit einem Ueberschuss von Natriumhydroxyd behandelt und die Lösung eingedampft wird, so krystallisiert *normales* oder *tertiäres Natriumphosphat* aus. Dasselbe hat die Zusammensetzung $Na_3PO_4 + 12H_2O$. Die Lösung des letzteren Salzes hat eine alkalische Reaktion. An der Luft absorbiert es Kohlendioxyd und geht dann in das sekundäre Salz über:

$$2Na_3PO_4 + CO_2 + H_2O = 2HNa_2PO_4 + Na_2CO_3.$$

Sekundäres Natriumphosphat, $HNa_2PO_4 + 12H_2O$, erhält man leicht durch Hinzufügen von Natriumkarbonat zu einer Lösung von Phosphorsäure, bis die Lösung alkalisch reagiert. Es wird im grossen auch aus Knochenasche dargestellt. Es

krystallisiert in monoklinen Prismen, die an der Luft verwittern.

Natriummetaphosphat, $NaPO_3$, erhält man durch Erhitzen von primärem Phosphat. Es gibt verschiedene Modifikationen des Salzes, die sich, wie es scheint, in der durch die Formeln $NaPO_3$, $Na_2P_2O_6$, $Na_3P_3O_9$ u. s. w. angedeuteten Weise unterscheiden. Diese Beziehung wird als *Polymerie* bezeichnet, oder Substanzen, welche dieselbe Zusammensetzung, aber verschiedenes Molekulargewicht haben, heissen polymer. Derartige polymere Verbindungen kommen in grosser Menge unter den Verbindungen des Kohlenstoffs vor. Zu den in Kap. XIX erwähnten Kohlenwasserstoffen gehört z. B. das Acetylen, C_2H_2, und das Benzol, C_6H_6. Ferner gibt es zwei Kohlenwasserstoffe von den Formeln C_4H_4 und C_8H_8. Alle diese Kohlenwasserstoffe haben offenbar dieselbe prozentische Zusammensetzung. Sie sind polymer in dem Sinne, wie die Bedeutung dieses Wortes definiert worden ist.

Dinatriumpyroantimoniat, $H_2Na_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, ist deshalb von besonderem Interesse, weil es in kaltem Wasser unlöslich ist und daher benutzt werden kann, um bei der chemischen Analyse das Natrium zu entdecken. Es entsteht, wenn man eine Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes mit der Lösung eines Natriumsalzes vermischt.

Natriumborat. — Die normale Borsäure hat die Zusammensetzung $B(OH)_3$ und es gibt eine Anzahl von Boraten, die sich von dieser Säure durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Metalle ableiten. Das Salz, welches sich am leichtesten durch Einwirkung von Borsäure auf Natriumhydroxyd oder Natriumkarbonat bildet, leitet sich jedoch von der *Tetraborsäure*, $H_2B_4O_7$, ab. Diese Säure selbst geht aus der normalen Säure durch Austritt von Wasser hervor (s. S. 412). Dieses Salz ist der *Borax*, welcher im krystalli-

sierten Zustand die Zusammensetzung $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ hat. Wenn man zu einer Boraxlösung die erforderliche Menge Natriumhydroxyd hinzufügt und zur Krystallisation eindampft, so entsteht Natriummetaborat, $NaBO_2 + 4H_2O$:

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH = 4NaBO_2 + H_2O.$$

Das Metaborat erleidet eine Zersetzung, wenn die Lösung desselben der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Es wird durch das Kohlendioxyd der Luft in Natriumkarbonat und Borax oder Natriumtetraborat verwandelt.

Borax findet sich in der Natur in einigen Seen in Asien und im Clear Lake in Nevada. Künstlich wird er aus der in Toskana vorkommenden Borsäure dargestellt, indem man dieselbe mit Natriumkarbonat neutralisiert. Wenn Borax erhitzt wird, so bläht er sich auf, indem das Krystallwasser entweicht, und bei Rotglut schmilzt der wasserfreie Borax zu einer durchsichtigen, farblosen Masse. Im geschmolzenen Zustand bildet der Borax mit Metalloxyden Doppelborate, und da viele derselben gefärbt sind, so benutzt man den Borax bei Lötrohrproben, um die Anwesenheit gewisser Metalle zu entdecken. Wegen seines Vermögens, Metalloxyde zu lösen, wird er auch beim Löten benutzt, um an den zu lötenden Oberflächen die Oxyde zu entfernen, da das Lot nur an blanken Metallflächen haftet. Der geschmolzene Borax übt auf Metalloxyd eine ähnliche Wirkung aus wie Natriumhydroxyd auf eine Lösung von Borax. Es entstehen neben Natriumborat Borate der anderen Metalle oder Doppelborate, in denen der Wasserstoff der Borsäure zum Teil durch Natrium, zum Teil durch andere Metalle ersetzt ist.

Der Borax findet in der Porzellanfabrikation und in der Glasmalerei ausgedehnte Anwendung. Er wirkt auf organische Substanzen antiseptisch, d. h. er verhindert die Zersetzung derselben.

Natriumsilikat, Na_2SiO_3. — Natriumsilikat entsteht durch Lösen von Siliciumdioxyd in Natriumhydroxyd und

kann in Krystallform erhalten werden. Im grossen wird es durch Zusammenschmelzen von Quarzsand und Natriumkarbonat oder durch Zusammenschmelzen von Natriumsulfat, Quarzsand und Kohlenpulver dargestellt. Diese Substanz wird gewöhnlich *Wasserglas* genannt. Dasselbe ist in Wasser löslich und wenn die Lösung eintrocknet, so hinterlässt sie auf Gegenständen, die mit derselben bestrichen worden sind, einen glänzenden Ueberzug. Es findet Anwendung zur Fabrikation künstlicher Steine.

Lithium, Li (A.G. 7.01).

Lithium kommt in der Natur in verhältnismässig geringer Menge vor, hauptsächlich in den Mineralien Lepidolith, Petalit und Spodumen, sowie in manchen Mineralwassern. Es kommt auch in der Asche verschiedener Pflanzen vor. Es wird dargestellt durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids. Das Metall ist silberweiss und hat ein sehr geringes spezifisches Gewicht. Es wirkt auf Wasser heftig ein, doch entzündet sich der entweichende Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst. An der Luft verhält es sich genau wie Natrium.

Die charakteristischsten Salze des Lithiums sind das *Phosphat*, das *Karbonat* und das *Chlorid*.

Lithiumphosphat, $Li_3PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, wird ausgeschieden, wenn die Lösung eines Lithiumsalzes mit sekundärem Natriumphosphat versetzt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es in Wasser sehr schwer löslich.

Lithiumkarbonat, Li_2CO_3, ist ebenfalls in Wasser ziemlich schwer löslich. Es scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung von Lithiumchlorid auf Zusatz einer Lösung von Natriumkarbonat aus. Es löst Harnsäure, die in Wasser unlöslich ist. Daher dient es in der Medizin dazu, um pathologische Ablagerungen dieser Substanz aus dem Körper

zu entfernen. Es wird zu diesem Zweck in der Regel in Form einer wässerigen kohlensäurehaltigen Lösung verordnet.

Lithiumchlorid, LiCl. Von den Eigenschaften dieses Salzes ist hervorzuheben, dass es in Alkohol sowie in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich ist. Hierdurch unterscheidet es sich von den Chloriden von Kalium und Natrium, die in Alkohol unlöslich sind. Wenn daher ein Gemisch der drei Chloride mit Alkohol behandelt wird, so löst sich nur das Lithiumchlorid. Das Lithium lässt sich daher in dieser Weise von den anderen Metallen trennen.

Ammoniumsalze.

Es ist bereits früher auf die grosse Aehnlichkeit der Kalium- und der Natriumsalze mit denjenigen Salzen hingewiesen worden, welche durch die Einwirkung von Ammoniak auf Säuren entstehen, den sogenannten Ammoniumsalzen. Die wichtigsten dieser Salze sollen daher an dieser Stelle kurz beschrieben werden. Eine Eigentümlichkeit der Ammoniumsalze, durch welche sie sich von den Salzen aller Metalle unterscheiden, ist ihre Flüchtigkeit. Wenn sie sublimiert werden, so erleiden sie sämtlich eine teilweise oder vollständige Zersetzung.

Die einfachste Zersetzung, welche diese Salze erleiden können, besteht in der Dissociation in Ammoniak und die Säure. Wenn z. B. Ammoniumchlorid auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so zerfällt es in Ammoniak und Chlorwasserstoff. Dies ist ein Beispiel wirklicher Dissociation. Der Betrag der Zersetzung ist für jede bestimmte Temperatur und jeden bestimmten Druck ein bestimmter.

Ein Ammoniumsalz einer mehrbasischen Säure, welches ein Metall enthält, gibt Ammoniak ab und hinterlässt ein saures Salz, welches gewöhnlich eine weitere Zersetzung erleidet. Natriumammoniumsulfat, $NaNH_4SO_4$, z. B. geht zu-

erst durch Abgabe von Ammoniak in saures Natriumsulfat über:

$$SO_4\begin{cases}Na\\NH_4\end{cases} = SO_4\begin{cases}Na\\H\end{cases} + NH_3.$$

Das entstandene saure Salz verwandelt sich dann weiter in das Pyrosulfat:

$$2SO_4\begin{cases}Na\\H\end{cases} = Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

Ein anderes Beispiel dieser Zersetzung der Ammoniumsalze bietet das Natriumammoniumphosphat, $HNaNH_4PO_4$. Wenn dasselbe erhitzt wird, so gibt es zuerst Ammoniak und dann Wasser ab und geht so in Natriummetaphosphat über:

$$PO\begin{cases}ONa\\ONH_4\\OH\end{cases} = PO\begin{cases}ONa\\OH\\OH\end{cases} + NH_3;$$

$$PO\begin{cases}ONa\\OH\\OH\end{cases} = PO_2ONa + H_2O.$$

Einige Ammoniumsalze erleiden eine tiefer eingreifende Zersetzung, bei der kein Ammoniak entsteht. Dies gilt namentlich von Salzen, die leicht Sauerstoff abgeben. In solchen Fällen entweicht der Wasserstoff des Ammoniaks in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser. In dieser Weise zerfallen z. B. das Ammoniumnitrat und das Ammoniumnitrit:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O;$$
$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Alle Ammoniumsalze werden ferner unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt, wenn sie mit basischen Hydroxyden behandelt werden. Die Darstellung von Ammoniak durch Behandlung von Ammoniumchlorid mit Calciumhydroxyd bildet ein Beispiel dieser Zersetzung:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

Die Ammoniumsalze werden durch Neutralisierung der Säuren mit Ammoniak dargestellt.

Ammoniumchlorid, NH_4Cl. — Das Material, aus welchem jetzt dieses Salz, der sogenannte *Salmiak*, gewonnen wird, ist das Ammoniakwasser der Gasfabriken. Dieses Wasser enthält eine beträchtliche Menge von Ammoniumkarbonat, und wenn es mit Kalk behandelt wird, so gibt es Ammoniak ab. Dies wird in Salzsäure eingeleitet und die Lösung von Ammoniumchlorid, welche man auf diese Weise erhält, wird zur Krystallisation eingedampft. Das Salz hat einen scharfen salzigen Geschmack und ist leicht löslich in Wasser. Wenn es erhitzt wird, so verwandelt es sich, ohne zu schmelzen, in Dampf. Wenn derselbe abgekühlt wird, so verdichtet er sich wieder zu krystallisiertem Salmiak. Man bezeichnet diesen Vorgang als Sublimation. Der Salmiak des Handels ist zum Teil sublimiert. Das Salz dient zur Darstellung von Ammoniak, findet in der Medicin und zu anderen Zwecken Anwendung. Wenn es in Wasser gelöst wird, so erzeugt es eine beträchtliche Temperaturerniedrigung.

Ammoniumsulfocyanat, NH_4CNS. — Das Salz wird dargestellt, indem man wässeriges Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Alkohol zusammenbringt. Zuerst bildet sich Ammoniumthiokarbamat in derselben Weise, wie sich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Ammoniak das gewöhnliche Karbamat bildet:

$$CS_2 + 2NH_3 = CS\begin{cases}NH_2\\SNH_4\end{cases};$$

$$CO_2 + 2NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases}.$$

Wenn das Thiokarbamat erhitzt wird, so zerfällt es in Sulfocyanat und Schwefelwasserstoff:

$$CS\begin{cases}NH_2\\SNH_4\end{cases} = CNSNH_4 + H_2S.$$

Das Salz bewirkt, wie so viele andere Ammoniumsalze, eine bedeutende Temperaturerniedrigung, wenn es in Wasser gelöst wird. Wenn 100 g des Salzes in der gleichen Menge Wasser von 17° gelöst werden, so sinkt die Temperatur auf —12°. Es wird jetzt vielfach bei analytischen Operationen zur Bestimmung des Silbers und des Kupfers gebraucht.

Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$. — Diese Verbindung findet in der chemischen Analyse ausgedehnte Anwendung, um diejenigen Sulfide, welche in verdünnter Salzsäure löslich sind, zu fällen (s. S. 236 u. 543). Bei dem gewöhnlichen Verfahren, ein Gemisch von Substanzen zu analysieren, besteht der erste Schritt darin, dass man die Lösung mit Salzsäure versetzt. Dieselbe fällt Silber, Blei und unter Umständen Quecksilber. Nachdem dieser Niederschlag abfiltriert worden ist, wird in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch diejenigen Metalle gefällt werden, deren Sulfide in verdünnter Salzsäure unlöslich sind. Dann wird dieser Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniumsulfid versetzt, wodurch diejenigen Metalle gefällt werden, deren Sulfide in verdünnter Salzsäure löslich sind. Zu diesen gehören Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, u. s. w. Diese Metalle können mit jedem anderen löslichen Sulfid gefällt werden. Das Ammoniumsulfid hat jedoch vor den anderen den Vorzug, dass es flüchtig ist und daher durch Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes ausgetrieben werden kann. Ferner dient es in der chemischen Analyse dazu, die Sulfide von Zinn, Arsen und Antimon, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, zu lösen und dadurch von den anderen Sulfiden der Gruppe zu trennen. Dass sich die genannten Sulfide lösen, beruht darauf, dass sie lösliche Sulfosalze bilden, wie bereits wiederholt auseinandergesetzt worden ist.

Ammoniumsulfid erhält man durch Einleiten von Schwefel-

wasserstoff in eine wässerige Lösung von Ammoniak. Wenn das Gas so lange eingeleitet wird bis die Lösung gesättigt ist, so entsteht das Hydrosulfid:

$$NH_3 + H_2S = NH_4HS.$$

Wenn nur die Hälfte dieser Menge des Gases eingeleitet wird, so entsteht das Sulfid:

$$2NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S.$$

Am einfachsten stellt man das Sulfid dar, indem man von zwei gleichen Mengen Ammoniak die eine mit Schwefelwasserstoff sättigt und mit der anderen vermischt. Es findet dann zwischen dem gebildeten Hydrosulfid und dem Ammoniak die folgende Reaktion statt:

$$HNH_4S + NH_3 + (NH_4)_2S.$$

Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Sie nimmt alsbald eine gelbe Farbe an und nach einiger Zeit setzt sich aus derselben eine Substanz von gelber Farbe ab. Die Veränderung der Farbe wird durch den Einfluss des Sauerstoffs der Luft bewirkt. Ein Teil des Sulfids zerfällt unter Aufnahme von Sauerstoff in Ammoniak, Wasser und Schwefel:

$$(NH_4)_2S + O = 2NH_3 + H_2O + S.$$

Der frei gewordene Schwefel vereinigt sich mit unzersetztem Ammoniumsulfid zu den Verbindungen $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S_3$, $(NH_4)S_2$ und $(NH_4)_2S_5$. Wenn soviel Schwefel ausgeschieden ist als zur Bildung des Pentasulfids erforderlich ist, so bewirkt eine weitere durch den Sauerstoff der Luft bewirkte Zersetzung die Ausscheidung von Schwefel. Daher findet man in Flaschen mit Ammoniumsulfid, die lange gestanden haben, stets einen Bodensatz von Schwefel. Eine Lösung, welche die Polysulfide enthält, wird *gelbes Ammoniumsulfid* genannt. Dieses gelbe Ammoniumsulfid oder Schwefelammonium dient bei analytischen Operationen zum Lösen der Sulfide von Zinn, Arsen und Antimon.

Eine Lösung von *Ammoniumhydrosulfid,* HNH_4S, erhält

man, wie bereits angegeben wurde, wenn man Schwefelwasserstoff so lange in Ammoniak einleitet, bis nichts mehr aufgenommen wird.

Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, bildet Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Stickstoffoxyd. Wenn es plötzlich auf eine hohe Temperatur erhitzt wird, so zerfällt es in Stickstoff, Wasser und Stickstoffoxyd:

$$2NH_4NO_3 = N_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Wenn man bei der Darstellung von Stickstoffoxydul gegen Ende der Operation die Hitze zu sehr steigert, so kann diese Zersetzung stattfinden und Explosionen verursachen. Wenn das Salz in Wasser gelöst wird, so findet eine bedeutende Temperaturerniedrigung statt.

Ammoniumkarbonat, $(NH_4)_2CO_3$. — Wenn trockenes Ammoniak und trockenes Kohlendioxyd zusammengebracht werden, so vereinigen sie sich zu *Ammoniumkarbamat*, welches die der Formel $CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases}$ entsprechende Zusammensetzung hat:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases}.$$

Dies ist das Salz der Karbaminsäure: $CO\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$. Wenn das Karbamat in Wasser gelöst wird, so verwandelt es sich in das Karbonat:

$$CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}.$$

Wenn das normale Karbonat auf 58° erhitzt wird, so zerfällt es in Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak. Das Ammoniumkarbonat des Handels wird durch Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat mit Kreide dargestellt. Es besteht aus normalem Ammonium-

karbonat, $(NH_4)_2CO_3$, saurem Ammoniumkarbonat, HNH_4CO_3, und Ammoniumkarbamat.

Saures Ammoniumkarbonat, HNH_4CO_3, entsteht, wenn man das normale Karbonat mit Kohlendioxyd behandelt und wenn man das käufliche Ammoniumkarbonat an der Luft liegen lässt. Dabei wird das Karbamat durch die Feuchtigkeit in Karbonat verwandelt und das Karbonat gibt Ammoniak ab:

$$CO\begin{cases}NH_4\\NH_4\end{cases} = CO\begin{cases}H\\ONH_4\end{cases} + NH_3.$$

Es zerfällt leicht in Ammoniak, Wasser und Kohlendioxyd.

Natriumammoniumphosphat, $HNaNH_4PO_4$. — Dieses Salz, gewöhnlich *Phosphorsalz*, auch *mikrokosmisches Salz* genannt, findet vielfache Anwendung in der Lötrohranalyse. Es kommt im Guano und im zersetzten Urin vor. Man stellt es dar, indem man Lösungen von Dinatriumphosphat und Ammoniumchlorid mischt und krystallisieren lässt. Das krystallisierte Salz hat die Zusammensetzung $HNaNH_4PO_4 + 4H_2O$. Die Veränderungen, welche das wasserfreie Salz erleidet, wenn es erhitzt wird, wurden bereits auf S. 592 beschrieben. Wenn das krystallisierte Salz erhitzt wird, so wird zuerst das Krystallwasser abgegeben. Der Wert des Salzes für die Lötrohranalyse beruht darauf, dass sich das Metaphosphat bei hohen Temperaturen mit Metalloxyden zu gemischten Phosphaten verbindet. Die Reaktionen sind ähnlich wie diejenigen, welche zwischen Metaphosphorsäure und Wasser stattfinden:

$$2HPO_3 + H_2O = H_4P_2O_7;$$
$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4;$$
$$2NaPO_3 + M_2O = Na_2M_2P_2O_7;$$
$$NaPO_3 + M_2O = NaM_2PO_4.$$

Viele von diesen Doppelphosphaten und Pyrophosphaten sind gefärbt und bieten wie die Doppelborate (s. S. 589) ein Mittel, einige dieser Metalle zu entdecken.

Reaktionen der Glieder der Natriumgruppe, welche für die chemische Analyse wichtig sind. — Die Hauptschwierigkeit bei der chemischen Analyse bietet die Unterscheidung ähnlicher Elemente. Natrium und Kalium z. B. zeigen eine so grosse Uebereinstimmung in ihrem Verhalten, dass wir ihre Salze dem Einfluss einer grossen Anzahl von Reagentien aussetzen können, ohne entscheiden zu können, ob wir es mit einem Natriumsalz oder mit einem Kaliumsalz zu thun haben. Für die Zwecke der chemischen Analyse müssen wir daher aus den Unterschieden der Elemente Nutzen ziehen, und je auffallender diese Unterschiede sind, desto besser. Man benutzt in der chemischen Analyse am häufigsten diejenigen Reaktionen, bei denen unlösliche Verbindungen oder Niederschläge entstehen. Von den Salzen der Metalle der Natriumgruppe sind aber nur sehr wenige unlöslich, wodurch die Unterscheidung dieser Elemente bedeutend erschwert wird. Bei gewöhnlichen Analysen sind Kalium und Natrium die wichtigsten dieser Elemente. Die Ammoniumverbindungen sind von den Kalium- und Natriumverbindungen leicht dadurch zu unterscheiden, dass sie mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd behandelt, Ammoniak entwickeln, welches leicht durch seinen eigentümlichen Geruch zu erkennen ist. Die Hauptreaktionen, welche zur Unterscheidung der Natrium- und der Kaliumverbindungen dienen können, sind die folgenden:

Platinchlorid, $PtCl_4$, bildet mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid schwer lösliche Salze, die *Chlorplatinate* K_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PtCl_6$. Die entsprechenden Natriumsalze sind leicht löslich.

Ueberchlorsäure, $HClO_4$, bildet schwer lösliches *Kaliumperchlorat*, $KClO_4$, wenn es zu Lösungen von Kaliumsalzen hinzugefügt wird.

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, bildet schwer lös-

liche Salze mit Kalium und Natrium, K_2SiF_6 und Na_2SiF_6, aber nicht mit Ammonium.

Weinsäure, $H_2(C_4H_4O_6)$, bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz von der Formel $KH(C_4H_4O_6)$. Das entsprechende Natriumsalz ist leicht löslich. Die Bildung des sauren Kaliumtartrats findet nach folgender Gleichung statt:

$$KCl + H_2(C_4H_4O_6) = KH(C_4H_4O_6) + HCl.$$

Normales oder neutrales Kaliumtartrat ist in Wasser löslich. Wenn man daher das schwer lösliche saure Tartrat abfiltriert und mit einer Kaliumkarbonatlösung behandelt, so löst es sich infolge der Bildung des neutralen Salzes auf:

$$2KH(C_4H_4O_6) + K_2CO_3 = 2K_2(C_4H_4O_6) + CO_2 + H_2O.$$

Versetzt man die Lösung des neutralen Salzes mit Salzsäure, so wird wieder das saure Salz gebildet und ausgeschieden:

$$K_2(C_4H_4O_6) + HCl = KH(C_4H_4O_6) + KCl.$$

Dinatriumpyroantimonat, $Na_2H_2SbO_7$, ist in kaltem Wasser unlöslich und entsteht, wenn eine Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes zu der Lösung eines Natriumsalzes hinzugefügt wird.

Flammenreaktionen und das Spektroskop. — Wenn man ein reines Stück Platindraht einige Zeit in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners glüht, so erteilt dasselbe der Flamme keine Farbe mehr. Bringt man jetzt ein kleines Stückchen Natriumkarbonat oder ein anderes Natriumsalz vermittelst des ausgeglühten Drahtes in die Flamme, so nimmt dieselbe eine intensiv gelbe Farbe an. Alle Natriumverbindungen bringen diese Wirkung hervor und daher benutzt man die Erscheinung, um die Gegenwart von Natrium zu entdecken. Aehnlich erteilen die Kaliumverbindungen der Flamme eine violette, die Lithiumverbindungen eine rote Färbung. Rubidium und Caesium erzeugen eine ähnliche Färbung wie Kalium. Während es nun leicht ist, die Anwesenheit von Kalium allein oder von irgend einem anderen Metall

allein an der Flammenfärbung zu erkennen, ist es schwierig, die Anwesenheit von Metallen in dieser Weise zu erkennen, wenn die fragliche Substanz mehrere von den Metallen enthält, welche die Flamme färben. Wenn z. B. eine Substanz zugleich Natrium und Kalium enthält, so wird die schwächere Kaliumfärbung durch die viel intensivere Natriumfärbung so vollständig verdeckt, dass sie ohne besondere Hilfsmittel nicht wahrgenommen werden kann. In diesem besonderen Fall kann die Schwierigkeit auf die Weise umgangen werden, dass man das Licht der Flamme durch ein blaues Glas oder durch ein mit Indigolösung gefülltes plattes Glasgefäss betrachtet. Das blaue Glas oder die blaue Flüssigkeit lässt die gelben Strahlen nicht durch, während das violette Licht ungehindert hindurchgeht und wahrgenommen wird. Eine allgemeinere Methode, die Bestandteile des Lichtes zu entdecken, beruht auf der Anwendung eines Glasprismas. Verschiedenfarbiges Licht, welches durch Aetherwellen von verschiedener Amplitude erzeugt wird, wird bei dem Durchgang durch ein Prisma verschieden stark abgelenkt, wie man leicht beobachten kann, wenn man weisses Sonnenlicht durch ein Prisma gehen lässt. Lässt man weisses Licht erst durch einen schmalen Spalt, dann durch ein Prisma gehen und dann auf einen Schirm fallen, so beobachtet man hier anstatt einer schmalen weissen Lichtlinie einen in die Länge gezogenen farbigen Streifen, das sogenannte *Spektrum* des Lichtes. Wir erkennen auf diese Weise, dass das weisse Licht aus Lichtarten von verschiedenen Farben zusammengesetzt ist oder, um in der Sprache der Physik zu reden, dass die Bewegung des Lichtäthers, welche im Auge die Empfindung des weissen Lichtes hervorbringt, aus einer Anzahl von Bewegungen besteht, von denen jede für sich allein die Empfindung einer Farbe hervorbringt. In ähnlicher Weise können wir die Bestandteile ermitteln, aus denen irgend ein Licht zusammengesetzt ist. Jedes Licht hat sein charakte-

ristisches Spektrum. Das Licht, welches von irgend einem glühenden festen Körper ausgestrahlt wird, gibt wie das Sonnenlicht ein ununterbrochenes oder *kontinuierliches Spektrum.* Eine glühende gasförmige Substanz dagegen gibt ein aus getrennten Streifen oder Linien bestehendes *Linienspektrum.* Das Licht, welches von brennendem Natrium oder von einer durch eine Natriumverbindung gelb gefärbten Flamme ausgestrahlt wird, gibt ein Spektrum, welches aus einer gelben Linie besteht. Das Spektrum der Kaliumflamme besteht im wesentlichen aus zwei Linien, einer roten und einer violetten. Diese Linien nehmen ferner stets dieselben Stellungen gegen einander ein. Wenn man daher das durch Kalium und durch Natrium zugleich erzeugte Licht durch einen Spalt gehen lässt und dann durch ein Prisma betrachtet, so beobachtet man die gelbe Natriumlinie und die beiden Kaliumlinien getrennt neben einander. Es bietet daher keine Schwierigkeit, diese Elemente zu entdecken, wenn sie beide zusammen oder wenn sie zugleich mit anderen Elementen, die ebenfalls charakteristische Spektra erzeugen, in einer Substanz enthalten sind.

Das zur Beobachtung der Spektra verschiedener Lichtquellen dienende Instrument ist das *Spektroskop*).* Es besteht im wesentlichen aus einem Prisma und zwei Röhren. Durch eine der beiden Röhren tritt das zu untersuchende Licht so ein, dass es unter einem passenden Winkel auf das Prisma fällt. Das aus dem Prisma austretende Licht wird durch das andere Rohr beobachtet. Dieses Rohr ist mit Linsen versehen, um das Spektrum zu vergrössern. Vermittelst eines dritten Rohrs wird das Bild einer Skala auf die Fläche des Prismas geworfen, aus welcher das Licht aus-

*) Das Nähere über die Einrichtung und den Gebrauch des Spektroskops muss der Studierende in einem Handbuch der Physik nachlesen.

tritt, und von dieser Fläche zugleich mit den aus dem Prisma austretenden Strahlen in das Beobachtungsfernrohr reflektiert. Mit Hilfe dieser Skala lässt sich die Lage der einzelnen Linien genau bestimmen. Mit Hilfe des Spektroskops lassen sich die geringsten Mengen mancher Elemente erkennen, und es sind bereits verschiedene Elemente durch Spektralbeobachtungen entdeckt worden, z. B. Cäsium, Rubidium, Thallium, Indium und Gallium.

SECHSUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie II, Gruppe A: Beryllium. Magnesium. Calcium. Strontium. Barium (Erbium).

Allgemeines. — Die Elemente dieser Gruppe zerfallen in zwei Untergruppen. Calcium, Strontium und Barium haben eine auffallend grosse Aehnlichkeit. In mancher Hinsicht haben sie auch mit den Gliedern der Kaliumgruppe Aehnlichkeit, während sie in anderer Beziehung mit den Metallen der Familie III, Gruppe A, den sogenannten Erdmetallen übereinstimmen. Man nennt daher die Metalle Calcium, Barium und Strontium gewöhnlich die *Erdalkalimetalle*. Beryllium und Magnesium gleichen in mancher Hinsicht den Erdalkalimetallen, aber in anderer Hinsicht stimmen sie mit den Gliedern der Gruppe B derselben Familie, welche aus Zink und Kadmium besteht, überein. Vergleicht man die Gruppe mit den im letzten Kapitel behandelten Elementen, so bemerkt man einige analoge Thatsachen. Wenn man die fünf Elemente der Kaliumgruppe nach ihren Atomgewichten und die Elemente von Familie II, Gruppe A in derselben Weise anordnet, so erhält man die folgende Tabelle:

Li	Na	K	Rb	Cs
7.01	23	39.03	85.2	132.7
Be	Mg	Ca	Sr	Ba
9.08	23.94	39.91	87.3	136.9.

Was die Analogien zwischen den Elementen in jeder Gruppe betrifft, so kann man sagen, dass die drei letzten Glieder jeder Gruppe unter sich grössere Aehnlichkeit haben als mit den beiden ersten Gliedern der Gruppe, während die

beiden ersten Glieder in jeder Gruppe ebenfalls einander sehr ähnlich sind. Nach ihren Eigenschaften zerfallen die Elemente jeder der beiden Gruppen in die folgenden Untergruppen:

a		b
Lithium, Natrium,	und	Kalium, Rubidium, Cäsium.
Beryllium, Magnesium	und	Calcium, Strontium, Barium.

Die Atomgewichte der Elemente von Familie II, Gruppe A stehen unter einander in einer ähnlichen Beziehung wie die der Elemente von Familie I, Gruppe A. Das Atomgewicht des Magnesiums, 23.94, ist nahezu gleich der halben Summe der Atomgewichte von Beryllium, 9.08, und Calcium, 39.91:

$$\frac{9.08 + 39.91}{2} = 24.5.$$

Ebenso ist das Atomgewicht des Strontiums, 87.3, annähernd gleich der halben Summe der Atomgewichte von Calcium, 39.91, und Barium, 136.9:

$$\frac{39.91 + 136.9}{2} = 88.45.$$

In der Calciumgruppe nehmen die spezifischen Gewichte in der Reihenfolge der Atomgewichte zu:

	A.G.	Sp. G.
Calcium	39.91	1.57
Strontium . . .	87.3	2.5
Barium	136.9	3.75.

Alle Elemente der Gruppe sind zweiwertig. Die allgemeinen Formeln der Hauptverbindungen sind die folgenden: MCl_2, $M(OH)_2$, $M(NO_3)_2$, MSO_4, $M_3(PO_4)_2$, $MSiO_3$, u. s. w.

Die Chloride, Hydroxyde und Nitrate sind in Wasser löslich. Die Löslichkeit der Sulfate nimmt mit zunehmen-

dem Atomgewicht ab. Berylliumsulfat, $BeSO_4$, löst sich in dem eignen Gewicht Wasser, Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, in dem dreifachen seines Gewichts Wasser, Calciumsulfat, $CaSO_4$, in 400 Teilen, Strontiumsulfat, $SrSO_4$, in ungefähr 8000 Teilen und Bariumsulfat, $BaSO_4$, in ungefähr 400,000 Teilen Wasser. Die normalen Karbonate mit Ausnahme des Berylliumkarbonats sind in Wasser unlöslich. Die Löslichkeit der Hydroxyde nimmt mit dem Atomgewicht zu. Berylliumhydroxyd ist unlöslich, Magnesiumhydroxyd nur wenig löslich. Hundert Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0.1368 Teile Calciumhydroxyd, 2 Teile Strontiumhydroxyd und 3.5 Teile Bariumhydroxyd. Die Löslichkeit von Strontiumhydroxyd und Bariumhydroxyd ist jedoch bei höheren Temperaturen viel bedeutender.

Calcium-Untergruppe.

Diese Untergruppe besteht, wie gesagt, aus den drei sehr ähnlichen Elementen Calcium, Strontium und Barium. Von diesen kommt das Calcium in grösster Menge in der Natur vor. Barium und Strontium kommen häufig zusammen und an manchen Orten gemeinsam mit Calcium vor. Sie kommen in viel geringerer Menge vor als das Calcium.

Calcium, Ca (A.G. 39.91).

Vorkommen. — Calcium kommt in der Natur in ungeheueren Mengen vor, namentlich in Form des Karbonats, $CaCO_3$, als Kalkstein, Marmor und Kreide. Ausserdem kommen vor das Sulfat, $CaSO_4$, als Gips, das Phosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, als Apatit und Phosphorit, das Fluorid, CaF_2, als Flussspat. Die meisten natürlichen Wasser enthalten Calciumkarbonat oder Calciumsulfat gelöst. Auch in den Organen von Tieren und Pflanzen sind Calciumverbindungen enthalten. Die Knochen enthalten viel Calciumphosphat, Eierschalen und Korallen Calciumkarbonat.

Darstellung. — Das Element wird entweder durch Zerlegung von geschmolzenem Calciumchlorid vermittelst des elektrischen Stroms dargestellt, oder in der Weise, dass man zuerst eine Legierung von Zink und Calcium darstellt und von dieser das Zink abdestilliert, indem man sie in einem Tiegel aus Gaskohle auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt. Das Zinkcalcium erhält man durch Schmelzen eines Gemisches von Calciumchlorid, Zink und Natrium. Das Natrium zersetzt das Chlorid und das reduzierte Metall löst sich in dem Zink auf oder vereinigt sich mit ihm zu einer Legierung.

Eigenschaften. — Calcium ist ein messinggelbes glänzendes Metall, welches sich an feuchter Luft mit einer Schicht von Hydroxyd und Karbonat bedeckt. Es zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser wie Kalium und Natrium, doch entzündet sich der entweichende Wasserstoff nicht. Auf eine hohe Temperatur erhitzt verbrennt es an der Luft zum Oxyd. Es wird nicht im grossen dargestellt und hat bis jetzt keine praktische Anwendung gefunden.

Calciumchlorid, $CaCl_2$. — Dieses Salz kommt in der Natur mit anderen Chloriden verbunden vor, namentlich im Tachydrit, einem Mineral, welches im Stassfurter Salzlager vorkommt und die Zusammensetzung $CaCl_2 . MgCl_2 + 12H_2O$ hat. Auch im Meerwasser kommt es gelöst vor. Als Nebenprodukt erhält man es bei der Darstellung von Ammoniak aus Ammoniumchlorid und Calciumhydroxyd, bei der Darstellung von Kaliumchlorat aus Calciumchlorat und Kaliumchlorid (s. S. 565) und bei der Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren. Man erhält es durch Lösen von Calciumkarbonat in Salzsäure, wie bei der Entwickelung von Kohlendioxyd. Aus einer sehr konzentrierten Lösung krystallisiert es mit sechs Molekülen Wasser, $CaCl_2 + 6H_2O$. Diese Krystalle zerfliessen an der Luft. Wenn eine Lösung von Calciumchlorid verdampft wird, ohne dass die Tempe-

ratur über 200° steigt, so erstarrt sie zuletzt zu einer porösen Masse von der Zusammensetzung $CaCl_2 + 2H_2O$. Diese Masse zieht sehr begierig Wasser an und wird daher im Laboratorium vielfach als Trockenmittel benutzt. Wenn dieses Salz über 200° erhitzt wird, so verliert es sämtliches Wasser und das wasserfreie Calciumchlorid schmilzt. Auch dieses findet wegen seiner wasserentziehenden Wirkung Anwendung. Man benutzt das Calciumchlorid zum Trocknen von Gasen, indem man diese durch Röhren strömen lässt, welche mit dem Salz gefüllt sind. Ebenso wird es benutzt, um in Waagenkasten, Exsiccatoren u. dgl. die Luft trocken zu halten. Das geschmolzene Salz hat gewöhnlich eine schwach alkalische Reaktion, die durch die Gegenwart einer geringen Menge Calciumoxyd verursacht wird. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Wasserdampf auf das Chlorid bei hoher Temperatur:

$$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl.$$

Diese Zersetzung findet jedoch nur in sehr geringem Umfang statt. Das poröse Chlorid, welches zwei Moleküle Wasser enthält, enthält niemals Hydroxyd. Es verdient daher vor dem geschmolzenen Chlorid den Vorzug in allen Fällen, wo das Chlorid Wasser, aber kein Kohlendioxyd absorbieren soll, wie z. B. bei der Analyse organischer Verbindungen.

Calciumchlorid bildet sowohl mit Wasser, als auch mit Alkohol und mit Ammoniak krystallisierte Verbindungen. Daher kann Calciumchlorid nicht zum Trocknen von Ammoniakgas benutzt werden. Wenn die Verbindungen mit Alkohol und mit Ammoniak erhitzt werden, so zerfallen sie in Calciumchlorid und Alkohol, beziehungsweise Ammoniak.

Calciumfluorid, CaF_2. — Diese Verbindung bildet das in der Natur in grossen Mengen vorkommende Mineral Flussspat. Derselbe krystallisiert sehr schön in Würfeln und ist in Wasser unlöslich. Er bildet das Material für die Dar-

stellung der Fluorverbindungen und er wird bie metallurgischen Operationen benutzt, weil er leicht schmilzt, ohne leicht auf andere Substanzen einzuwirken. Er dient daher einfach als flüssiges Medium, in welchem bei hoher Temperatur Reaktionen stattfinden. Eine Substanz, welche in der angegebenen Weise wirkt und benutzt wird, wird *Fluss* oder *Flussmittel* genannt. Den Namen Flussspat führt das Fluorcalcium wegen dieser Anwendung. Ein Flussmittel erleichtert bei hoher Temperatur chemische Reaktionen und spielt also dieselbe Rolle wie das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Calciumoxyd, CaO. — Diese wichtige Verbindung, der *gebrannte Kalk* oder *Aetzkalk*, wird in grossen Mengen durch Erhitzen des Karbonats in besonderen Kalköfen dargestellt. Reines Calciumoxyd erhält man durch Erhitzen von reinem Karbonat, z. B. Marmor oder Kalkspat. Da das Karbonat in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd nicht vollständig zersetzt wird, so muss dafür gesorgt werden, dass das Kohlendioxyd fortgeführt wird. Wenn ferner das Oxyd auf eine beträchtlich höhere Temperatur erhitzt wird, als zur Zersetzung des Karbonats erforderlich ist, so absorbiert dasselbe wieder Kohlendioxyd.

Calciumoxyd ist eine weisse, amorphe, unschmelzbare Substanz. In der Flamme des Knallgasgebläses erhitzt strahlt sie ein intensives Licht aus, wie jede andere unschmelzbare Substanz unter diesen Bedingungen thun würde. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an und verwandelt sich so in das Karbonat. Der Aetzkalk muss daher unter Abschluss der Luft aufbewahrt werden.

Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$. — Wenn Aetzkalk mit Wasser behandelt wird, so erhitzt er sich, bläht sich auf und zerfällt zu einem trockenen Pulver. Die so entstehende Substanz ist in Wasser etwas löslich. Die Lösung ist das

sogenannte *Kalkwasser*. Der chemische Vorgang, welcher bei der Einwirkung von Wasser auf Aetzkalk stattfindet, besteht, wie bereits früher erklärt worden ist, in der Bildung der Verbindung $Ca(OH)_2$, des Calciumhydroxyds oder des *gelöschten* Kalkes. Genau derselbe Vorgang findet statt, wenn Kaliumoxyd mit Wasser behandelt wird, d. h. das Oxyd vereinigt sich mit Wasser zum Hydroxyd:

$$K_2O + H_2O = \begin{matrix} KOH \\ KOH. \end{matrix}$$

Ebenso vereinigt sich Schwefeltrioxyd mit Wasser zu einem Hydroxyd, der normalen Schwefelsäure:

$$S\begin{cases} = O \\ = O \\ = O \end{cases} + 3H_2O = S\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH \\ OH. \end{cases}$$

Für das Calciumoxyd wird der Vorgang durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Ca = O + H_2O = Ca\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH. \end{matrix}$$

Bei Rotglut verwandelt sich das Hydroxyd wieder in das Oxyd:

$$Ca\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} = Ca{=}O + H_2O.$$

Kalkwasser überzieht sich an der Luft mit einer Schicht von Calciumkarbonat und nach und nach wird sämtliches Calcium als Karbonat ausgeschieden. Kalkwasser ist ein gutes Mittel, durch welches sich die Gegenwart von Kohlendioxyd entdecken lässt. Es hat alkalische Reaktion und wirkt in mancher Hinsicht ähnlich wie die Hydroxyde von Kalium und Natrium. Es ist bereits hervorgehoben worden, dass die Hydroxyde der meisten Metalle in Wasser unlöslich sind und dass die Hydroxyde von solchen Metallen gefällt werden, wenn die Lösung eines Salzes mit einem löslichen Hydroxyd

versetzt wird. Diese Zersetzung der Salze wird auch durch Calciumhydroxyd bewirkt. Aus einer Lösung von Ferrichlorid wird z. B. Ferrihydroxyd gefällt:

$$\begin{array}{l} Fe\left\{\begin{array}{l}Cl\\Cl\\Cl\end{array}\right. \\ Fe\left\{\begin{array}{l}Cl\\Cl\\Cl\end{array}\right. \end{array} + \begin{array}{l} Ca\left\langle\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \\ Ca\left\langle\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \\ Ca\left\langle\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \end{array} = \begin{array}{l} Fe\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right. \\ Fe\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right. \end{array} + \begin{array}{l} CaCl_2\\CaCl_2\\CaCl_2. \end{array}$$

Diese Reaktion ist genau derjenigen analog, welche zwischen Ferrichlorid und Kaliumhydroxyd stattfindet:

$$Fe\left\{\begin{array}{l}Cl\\Cl\\Cl\end{array}\right. + \begin{array}{l}KOH\\KOH\\KOH\end{array} = Fe\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right. + \begin{array}{l}KCl\\KCl\\KCl.\end{array}$$

Das Calciumhydroxyd findet eine sehr ausgedehnte Anwendung. Es dient, wie wir gesehen haben, zur Darstellung des Ammoniaks und der ätzenden Alkalien, Kalium- und Natriumhydroxyd, des Chlorkalks und des Kaliumchlorats. In der Gerberei wird es benutzt, um die Haare von den Häuten zu entfernen. Ferner dient es zur Zersetzung der Fette zum Zwecke der Stearingewinnung, zur Reinigung des Leuchtgases und namentlich zur Darstellung von Mörtel.

Chlorkalk. — Die Darstellung des Chlorkalks wurde bereits früher besprochen (s. Chlor). Die Hauptreaktion wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2Ca(OH)_2 + 4Cl = \underbrace{Ca(ClO)_2 + CaCl_2}_{\text{Chlorkalk.}} + 2H_2O.$$

Wenn die Reaktion dieselbe ist, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Aetzkali stattfindet, so ist das Produkt ein Gemenge von Calciumhypochlorit, $Ca(ClO)_2$, und Calciumchlorid. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kaliumhydroxyd findet nämlich die folgende Reaktion statt:

$$2KOH + 2Cl = KClO + KCl + H_2O.$$

Gegen die Annahme, dass der Chlorkalk Calciumchlorid enthält, lässt sich allerdings einwenden, dass er nicht zerfliesslich ist, was doch in Gegenwart von Calciumchlorid der Fall sein müsste. Dies hat zu der Annahme geführt, dass der trockene Chlorkalk kein Gemenge der beiden Verbindungen, sondern eine chemische Verbindung von der Formel $Ca\begin{cases}Cl\\OCl\end{cases}$ oder $CaOCl_2$ ist. Eine Verbindung von dieser Formel würde nämlich dieselbe Zusammensetzung haben wie ein Gemenge von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid im Verhältnis ihrer Molekulargewichte:

$$Ca(ClO)_2 + CaCl_2 = 2CaOCl_2.$$

Die Frage, ob der Chlorkalk ein Gemenge oder eine chemische Verbindung ist, ist nicht leicht zu entscheiden. Die Annahme, dass die trockene Substanz eine Verbindung von der angegebenen Formel ist, hat jedoch die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Wenn sie aber mit Wasser behandelt wird, so zerfällt sie, wie es scheint, in Hypochlorit und Chlorid.

Chlorkalk ist ein weisses Pulver, welches nach unterchloriger Säure riecht. Er löst sich in ungefähr 20 Teilen Wasser. Der käufliche Chlorkalk hinterlässt allerdings in der Regel einen geringen Rückstand, welcher hauptsächlich aus Calciumhydroxyd besteht. Wenn er mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt wird, so gibt er alles Chlor ab. Für Salzsäure wird der Vorgang durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$Ca(ClO)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2HClO;$$
$$2HCl + 2HClO = 2H_2O + 2Cl_2.$$

Bei Einwirkung von Schwefelsäure entsteht wahrscheinlich aus dem Hypochlorit unterchlorige Säure und aus dem Chlorid Chlorwasserstoff und diese beiden Säuren wirken dann in der angegebenen Weise auf einander ein:

$$Ca(ClO)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HClO;$$

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl;$$
$$2HCl + 2HClO = 2H_2O + 2Cl_2.$$

Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Chlorkalk entsteht chlorige Säure. Daher erleidet er an der Luft eine langsame Zersetzung. Durch Einwirkung der unterchlorigen Säure auf das Calciumchlorid entsteht ferner freies Chlor:

$$CaCl_2 + 2HOCl + CO_2 = CaCO_3 + H_2O + 2Cl_2.$$

Es ist auch möglich, dass die Reaktion zwischen dem Kohlendioxyd und der Verbindung $CaOCl_2$ stattfindet:

$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2.$$

In jedem Falle entsteht durch die Einwirkung von Kohlendioxyd auf den Chlorkalk freies Chlor.

Eine Chlorkalklösung wirkt für sich allein nur sehr langsam bleichend. Wenn aber irgend etwas gegenwärtig ist, was den Chlorkalk zu zersetzen vermag, so wirkt er bleichend, und zwar beruht die Wirkung auf der Gegenwart von unterchloriger Säure und Chlor. Eine Chlorkalklösung wirkt daher bleichend, wenn Kohlendioxyd durch dieselbe durchgeleitet oder wenn derselben eine Säure zugesetzt wird. Auch gewisse Salze bringen diese Wirkung hervor. Dieselbe erklärt sich durch die Unbeständigkeit der Hypochlorite, welche auf Zusatz der Salze entstehen. Wenn eine konzentrierte Chlorkalklösung erhitzt wird, so gibt sie Sauerstoff ab und das Salz verwandelt sich in das Chlorid. In einer verdünnten Lösung dagegen zerfällt das Hypochlorit in Chlorat und Chlorid:

$$3Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2CaCl_2.$$

Hierauf stützt sich ein Verfahren zur Darstellung von Kaliumchlorat (s. S. 565). Eine Chlorkalklösung gibt leicht Sauerstoff ab, wenn sie in Berührung mit gewissen Oxyden, z. B. Kupferoxyd und Eisenoxyd, sowie mit gewissen Hydroxyden, z. B. Nickelhydroxyd und Kobalthydroxyd erhitzt wird.

Der Chlorkalk dient hauptsächlich zum Bleichen. Ausserdem findet er Anwendung als Desinfektionsmittel und Anti-

septikum, d. h. um Krankheitskeime zu zerstören und um organische Substanzen vor Verwesung zu beschützen.

Calciumkarbonat, $CaCO_3$. — Dieses Salz findet sich in ungeheueren Mengen in der Natur in den bekannten Formen des Kalksteins, des Kalkspats, des Marmors und der Kreide. Eine besonders reine Art ist der in Island vorkommende sogenannte Doppelspat. Er krystallisiert in einer Anzahl von verschiedenen Formen, von denen die häufigste das Rhomboëder ist. Eine andere Art des krystallisierten Calciumkarbonats ist der *Aragonit*. Er krystallisiert in rhombischen Prismen und Formen, die sich von diesem ableiten. Wenn Aragonit erhitzt wird, so zerfällt er in Teilchen, welche die Krystallform des Kalkspats besitzen. Einen ähnlichen Fall von Dimorphismus haben wir beim Schwefel kennen gelernt. Derselbe krystallisiert, wie man sich erinnern wird, rhombisch und monoklin, und die monoklinen Formen verwandeln sich von selbst in rhombische. Die beiden Formen des Calciumkarbonats lassen sich leicht künstlich erzeugen. Wenn Calciumkarbonat aus der Lösung eines Calciumsalzes durch Hinzufügen eines löslichen Karbonats bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird, so besteht der Niederschlag aus mikroskopischen Kryställchen von der Form des Kalkspats. Wird dagegen das Karbonat aus einer heissen Lösung gefällt, so besteht der Niederschlag aus mikroskopischen Kryställchen von der Form des Aragonits.

Die verbreitetste Form des Calciumkarbonats ist der gewöhnliche Kalkstein, aus welchem ganze Gebirgszüge bestehen. Derselbe ist eine kompakte Form der Verbindung, die eine graue Farbe besitzt und häufig aus kleinen Krystallen besteht. Der Kalkstein enthält stets mehr oder weniger bedeutende Mengen von Thon und anderen Substanzen. Kalksteine von bedeutendem Thongehalt heissen *Mergel*. Viele natürliche Wasser enthalten Calciumkarbonat, wahrscheinlich

in Form des sauren Karbonats, gelöst. Wenn solches Wasser verdunstet, so scheidet sich das Karbonat aus. An manchen Orten sickert kalkhaltiges Wasser langsam durch den Boden und tropft in einer Höhle von der Decke herab. Unter diesen Umständen setzen sich nach und nach an der Decke der Höhle eigentümliche Kalkbildungen, sogenannte *Stalaktiten* ab. Gleichzeitig bewirken die herabfallenden Tropfen auf dem Boden der Höhle die Bildung ähnlicher Kalkmassen, der sogenannten *Stalagmiten*. Die Bildung der Stalaktiten geht genau in derselben Weise vor sich wie die Bildung der Eiszapfen.

Viele Kalksteine bestehen aus Tierresten und sind reich an Fossilien. Die *Kreide* besteht fast ausschliesslich aus Schalen mikroskopischer Tiere.

Wenn in eine Lösung von Calciumhydroxyd Kohlendioxyd eingeleitet wird, so wird das Karbonat ausgeschieden. Wenn aber mit dem Einleiten des Gases lange genug fortgefahren wird, so löst sich der Niederschlag wieder auf. Calciumkarbonat ist also offenbar in Wasser löslich, welches Kohlensäure enthält. Wahrscheinlich bildet sich ein saures Karbonat, vielleicht das der Formel HO—OC—O—Ca—O—CO—OH entsprechend zusammengesetzte. Doch ist die Bildung dieser Substanz nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Wenn diese Verbindung entsteht, so ist sie jedenfalls sehr unbeständig. Wenn nämlich die Lösung erhitzt wird, so entweicht Kohlendioxyd und es scheidet sich normales Karbonat aus. Natürliches Wasser, welches mit Kalk in Berührung kommt, nimmt nach und nach unter Mitwirkung des Kohlendioxyds der Luft mehr oder weniger Calciumkarbonat auf, und wenn ein solches Wasser gekocht wird, so scheidet sich das Karbonat aus. Wasser, welches Calciumkarbonat gelöst enthält, führt den Namen *hartes Wasser*. Da diese Härte leicht durch Kochen beseitigt wird, so nennt man sie *vorübergehende Härte*, im Gegensatze zu der

sogenannten *bleibenden Härte* die durch Kochen nicht beseitigt werden kann. Die vorübergehende Härte lässt sich ferner beseitigen, indem man dem Wasser soviel Calciumhydroxyd zusetzt, als zur Bildung des unlöslichen normalen Karbonats erforderlich ist.

Dass das Calciumkarbonat durch Hitze in Calciumoxyd und Kohlendioxyd zerlegt wird, wurde bereits auf S. 538 erwähnt.

Anwendungen. — Calciumkarbonat findet Anwendung in der Glasfabrikation, dient bei manchen metallurgischen Operationen, z. B. bei der Reduktion des Eisens aus seinen Erzen, als Flussmittel (s. S. 608). Die Verwendung von Marmor und einiger Kalksteinarten in der Architektur, sowie der Gebrauch der Kreide sind allgemein bekannt.

Calciumsulfat, $CaSO_4$. — Diese Verbindung ist in der Natur sehr verbreitet. Die wichtigste Varietät derselben ist der *Gips*. Derselbe bildet Krystalle, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, $CaSO_4 + 2H_2O$. Vielleicht leitet sich die Verbindung direkt von der normalen Säure $S(OH)_6$ ab und hat die durch die Formel $(HO)_4S\langle{}^{O}_{O}\rangle Ca$ ausgedrückte Konstitution. Auch die Verbindung von der Formel $CaSO_4$ kommt in der Natur vor und heisst *Anhydrit*. Eine körnige Form des Gipses heisst *Alabaster*. Calciumsulfat ist sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser schwer löslich, allein die Löslichkeit wird durch die Gegenwart gewisser anderer Salze, z. B. Natriumchlorid, bedeutend gesteigert. In Salzsäure und in Salpetersäure löst er sich verhältnismässig leicht. Wenn er auf 100° oder etwas höher erhitzt wird, so verliert er nahezu sämtliches Wasser. Wenn dieser wasserfreie, sogenannte *gebrannte* Gips mit Wasser angerührt wird, so vereinigt er sich wieder mit demselben und erstarrt zu einer festen Masse. Infolge dieser Eigenschaft findet der gebrannte

Gips eine ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Abgüssen. Das Erstarren des Gipses ist die Folge eines chemischen Vorgangs, der darin besteht, dass sich das wasserfreie Sulfat mit Wasser zu der krystallinischen Verbindung vereinigt:

$$CaSO_4 + 2H_2O = (HO)_4S{<}^{O}_{O}{>}Ca.$$

Wenn der Gips auf 200° oder höher erhitzt wird, so gibt er sämtliches Wasser ab und das Produkt verbindet sich mit Wasser nur sehr langsam, so dass es zur Anfertigung von Abgüssen untauglich ist. Je höher die Temperatur war, auf welche der Gips erhitzt wurde, desto schwieriger nimmt er das Wasser wieder auf.

Natürliches Wasser, welches Gips gelöst enthält, zeigt in mancher Hinsicht ein ähnliches Verhalten wie Wasser, welches Calciumkarbonat enthält. Es bildet z. B. mit Seife unlösliche Verbindungen und wird daher hartes Wasser genannt. Diese Art der Härte wird nicht durch Kochen beseitigt und heisst daher *bleibende Härte.* Auch Magnesiumsulfat macht das Wasser bleibend hart.

Wenn Calciumsulfat mit der Lösung eines löslichen Karbonats behandelt wird, so wird es in das Karbonat verwandelt:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3.$$

Diese Umwandlung findet statt, wenn die Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken.

Gips findet in der Heilkunde zur Anfertigung von Gipsverbänden Anwendung und dient als Düngmittel. Seine Wirkung als Düngmittel wird von einigen dem Umstand zugeschrieben, dass er Ammoniak und Ammoniumkarbonat zu binden und so für die Pflanzen nutzbar zu machen vermag. Neuerdings ist nachgewiesen worden, dass er den Prozess der Salpeterbildung befördert und vielleicht beruht hierauf sein günstiger Einfluss auf das Wachstum der Pflanzen.

Calciumphosphate. — Es gibt drei Calciumphosphate:

(1) Das *normale Phosphat*, $Ca_3(PO_4)_2$; (2) das *sekundäre Phosphat*, $CaHPO_4$; und (3) das *primäre Phosphat*, $CaH_4(PO_4)_2$.

(1) *Normales Calciumphosphat*, $Ca_3(PO_4)_2$, kommt in der Natur in grossen Mengen als *Phosphorit* und in Verbindung mit Calciumfluorid als *Apatit* vor. Es ist ferner der Hauptbestandteil der Knochenasche (85%), sowie ein Bestandteil tierischer Exkremente, z. B. Guano. Es ist überall im Boden enthalten und wird aus diesem von den Pflanzen aufgenommen, für deren Entwickelung es nötig ist. Dass es auch für das Leben der Tiere wesentlich ist, ergibt sich aus dem Umstand, dass es einen so wesentlichen Bestandteil der Knochen bildet. Das zum Aufbau der Knochen erforderliche Calciumphosphat wird mit der Nahrung aufgenommen. Calciumphosphat ist daher eine für den Lebensprozess sehr wichtige Substanz, und wenn der Boden fruchtbar sein soll, so muss er dieses Salz enthalten. Nun wird dem Boden durch die auf demselben angebauten Pflanzen eine gewisse Menge des Phosphats entzogen. Wenn die Pflanzen da verwesten, wo sie gewaschen sind, so würde das Phosphat in den Boden zurückkehren und dieser würde fruchtbar bleiben. In kultivierten Ländern ist dies jedoch nicht der Fall. Die angebauten Pflanzen werden entfernt und das in ihnen enthaltene Calciumphosphat wird dem Boden entzogen. Wenn die Pflanzen als Futter verwendet und die Exkremente der Tiere als Dünger benutzt werden, so wird auf diese Weise ein Teil des Phosphats dem Boden wieder zugeführt. Es gibt jedoch andere Quellen für Calciumphosphat und einige derselben werden in ausgedehntem Masse für die Fabrikation von künstlichen Düngmitteln ausgebeutet. Die natürliche Form des Phosphats, wie das in der Knochenasche, im Phosphorit und im Guano enthaltene, ist hauptsächlich das normale oder neutrale Phosphat. Dieses ist in Wasser unlöslich und wird daher von den Pflanzen nicht leicht aufgenommen. Um es nutzbar zu machen, muss es in ein lösliches Phosphat ver-

wandelt werden. Zu diesem Zweck wird es mit Schwefelsäure behandelt, wodurch die folgende Reaktion bewirkt wird:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Das so gebildete primäre Phosphat ist in Wasser löslich und ist als Düngmittel sehr wertvoll. Das Gemisch von löslichem Phosphat und Calciumsulfat ist das sogenannte »Superphosphat«. Das Sulfat ist, wie wir gesehen haben, ebenfalls als Düngmittel von Wert. Der Wert der Superphosphate hängt vor allen Dingen von der Menge des in ihnen enthaltenen löslichen Phosphats ab, und bei der Untersuchung eines Superphosphats kommt es darauf an, zu ermitteln, wieviel lösliche und wieviel unlösliche Phosphorsäure es enthält. Es kann vorkommen, dass sich ein Teil des löslichen primären Phosphats in Berührung mit basischen Oxyden wieder nach und nach in unlösliches Phosphat verwandelt. Derjenige Teil der Phosphorsäure, welcher in unlösliches Phosphat übergeht, wird als »zurückgegangene« Phosphorsäure bezeichnet.

Normales Calciumphosphat ist, wie gesagt, in Wasser unlöslich, und es entsteht, wenn ein lösliches normales Phosphat zu der Lösung eines Calciumsalzes hinzugefügt wird. Es entsteht auch, wenn zu der Lösung eines Calciumsalzes Dinatriumphosphat und Ammoniak hinzugefügt werden:

$$2HNa_2PO_4 + 3CaCl_2 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2NH_4Cl.$$

Dinatriumphosphat allein erzeugt zuerst einen Niederschlag von normalem Phosphat, während das gleichzeitig entstehende primäre Phosphat in Lösung bleibt:

$$4HNa_2PO_4 + 4CaCl_2 = CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 + 8NaCl.$$

Lässt man den Niederschlag mit der Lösung stehen, so entsteht aus dem primären und dem tertiären Salz das sekundäre Phosphat:

$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4HCaPO_4.$$

Aber selbst nach langem Stehen ist diese Reaktion nicht vollständig.

Normales oder tertiäres Calciumphosphat löst sich in Salzsäure und in Salpetersäure unter Bildung des Chlorids oder des Nitrats und des primären Phosphats auf. Ammoniak scheidet aus dieser Lösung das tertiäre Phosphat wieder aus:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + H_4Ca(PO_4)_2;$$

$$2CaCl_2 + H_4Ca(PO_4)_2 + 4NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4NH_4Cl.$$

(2) *Sekundäres Calciumphosphat*, $CaHPO_4$, entsteht in der angegebenen Weise, wenn die Lösung eines Calciumsalzes mit sekundärem Natriumphosphat behandelt wird.

(3) *Primäres Calciumphosphat*, $H_4Ca(PO_4)_2$, wird gewöhnlich saures Calciumphosphat genannt. Es entsteht, wenn gewöhnliches unlösliches Calciumphosphat mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wird. Es ist in den Superphosphaten enthalten. Es entsteht auch, wenn man das neutrale Phosphat mit Phosphorsäure und Salzsäure behandelt. Mit wenig Wasser behandelt geht es in das sekundäre Salz und freie Säure über:

$$H_4Ca(PO_4)_2 = HCaPO_4 + H_3PO_4.$$

Calciumsilikat, $CaSiO_3$, kommt in der Natur als Wollastonit, sowie mit anderen Silikaten verbunden in vielen Mineralien vor, z. B. im Granat, Glimmer, in den Zeolithen, u. s. w. Es entsteht, wenn man Lösungen von Natriumsilikat und von Calciumchlorid zusammengiesst und wenn man ein Gemisch von Calciumkarbonat und Quarz auf eine hohe Temperatur erhitzt.

Glas. — Gewöhnliches Glas ist ein Silikat von Calcium und Natrium, welches man durch Zusammenschmelzen von Sand (Siliciumdioxyd, SiO_2), mit Calciumkarbonat und Natriumkarbonat darstellt. Statt Calciumkarbonat kann Bleioxyd und statt Natriumkarbonat Kaliumkarbonat benutzt werden. Je nach dem Material, welches benutzt wird, ändern sich die Eigenschaften des Glases.

Gewöhnliches Fensterglas ist ein Natriumcalciumglas. Je

reiner das Calciumkarbonat und die Kieselerde ist, desto besser ist die Qualität des Glases. Dieses Glas wird von chemischen Substanzen verhältnismässig leicht angegriffen. Es eignet sich daher nicht zur Herstellung von Gefässen, in denen Säuren und andere chemisch wirksame Substanzen aufbewahrt werden sollen.

Gewöhnliches Fensterglas und Spiegelglas unterscheiden sich hinsichtlich der Art und Weise wie sie hergestellt werden. Das erstere wird geblasen und dann in Stücke geschnitten, während die Spiegelglasscheiben gegossen werden. Man lässt das flüssige Glas in flache Formen fliessen und in diesen erstarren.

Böhmisches Glas ist Kaliumcalciumglas. Wenn zur Bereitung dieses Glases reine Materialien verwendet werden, so erhält man ein sehr schönes Produkt. Es ist sehr hart, schwer schmelzbar und widersteht sehr gut der Einwirkung chemischer Substanzen. Es eignet sich besonders zur Anfertigung von Gefässen und Röhren zum Gebrauch in chemischen Laboratorien.

Flintglas wird durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd, Kaliumkarbonat und Siliciumdioxyd dargestellt. Es hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen, hohes spezifisches Gewicht, einen niedrigen Schmelzpunkt und wird leicht von chemischen Reagentien angegriffen. Wegen seines starken Lichtbrechungsvermögens wird es zur Herstellung von Linsen für optische Instrumente verwendet.

Strass ist ein Bleiglas von besonders hohem Bleigehalt. Es besitzt ein ausserordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen und dient zur Fabrikation künstlicher Edelsteine.

Farbige Gläser werden dadurch hergestellt, dass der geschmolzenen Masse geringe Mengen gewisser Substanzen zugesetzt werden. Eine Kobaltverbindung erteilt dem Glas eine blaue, Kupfer und Chrom eine grüne, eins der Kupferoxyde eine rote, Uran eine gelbe Farbe, u. s. w. Das ge-

wöhnliche Glas ist dasjenige, welches zur Herstellung von Flaschen dient. Es hat gewöhnlich eine grüne bis schwarze, zuweilen eine braune Farbe. Zur Darstellung desselben wird unreines Material, gewöhnliches Sand, Kalkstein, Natriumsulfat, gewöhnliches Salz, Thon, u. s. w. verwendet.

Wenn Glas plötzlich abgekühlt wird, so wird es so spröde, dass es in kleine Stücke zerfällt, wenn es geritzt oder in anderer Weise oberflächlich verletzt wird. Die sogenannten Glasthränen werden dadurch verfertigt, dass man geschmolzenes Glas in Wasser tropfen lässt. Wenn man die Spitze eines solchen Tropfens abbricht, so zerspringt die ganze Masse in kleine Teilchen. Es muss daher bei der Fabrikation von Glaswaren dafür gesorgt werden, dass sich dieselben nicht zu schnell abkühlen. Die fertigen Glaswaren werden daher in besondere Kühlöfen gebracht, deren Temperatur nur wenig unter dem Schmelzpunkt des Glases liegt, und in diesem Ofen bleiben sie so lange, bis sich derselbe samt seinem Inhalt langsam abgekühlt hat. Wenn rotglühendes Glas in erhitztes Oel oder Paraffin eingetaucht wird und mit diesem erkaltet, so wird es ausserordentlich hart und elastisch. Das sogenannte Hartglas (Patent De la Bastie) wird in dieser Weise gekühlt. Gefässe aus diesem Hartglas können gegen feste Gegenstände geworfen werden, ohne zu zerbrechen. Aber zuweilen genügt ein geringes Ritzen der Oberfläche, um zu bewirken, dass das Glas wie eine Glasthräne in Stücke zerfliegt.

Mörtel. — Mörtel ist ein Gemisch von gelöschtem Kalk und Sand. An der Luft verwandelt sich das Hydroxyd langsam in das Karbonat und die Masse wird ausserordentlich hart. Das in dem Mörtel enthaltene Wasser entweicht alsbald, aber doch bleiben frisch getünchte Zimmer ziemlich lange Zeit feucht, weil durch die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Calciumhydroxyd fortwährend Calciumkarbonat und Wasser entsteht:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Die vollständige Umwandlung des Hydroxyds in Karbonat erfordert eine sehr lange Zeit, weil das auf der Oberfläche gebildete Karbonat den gelöschten Kalk im Innern vor dem Eindringen des Kohlendioxyds schützt.

Es gilt im allgemeinen als ungesund, Zimmer mit frisch getünchten Wänden zu bewohnen, weil die Luft durch die erwähnte Reaktion ununterbrochen feucht gehalten wird. Es ist aber schwer einzusehen, weshalb die Anwesenheit von etwas besonderer Feuchtigkeit ungesund sein soll, und wenn wirklich frisch getünchte Wände einen schädlichen Einfluss ausüben, so muss der Grund anderswo gesucht werden. Es ist möglich, dass die beständige Anwesenheit von Feuchtigkeit in den Poren der Wand den Diffusionsprozess beeinträchtigt und dass, wenn das Zimmer geschlossen ist, diese natürliche Ventilation nicht thätig sein kann.

Wenn Kalksteine, die Magnesiumkarbonat und Aluminiumsilikat in beträchtlichen Mengen enthalten, gebrannt werden, so erhält man ein Produkt, auf welches das Wasser nicht wie auf reines Calciumoxyd einwirkt und welches zur Bereitung von gewöhnlichem Mörtel nicht geeignet ist. Dagegen wird es in Berührung mit Wasser nach und nach fest. Derartige Substanzen sind die sogenannten *Cemente* oder *hydraulischen Mörtel.* Ausser den in der angegebenen Weise bereiteten Cementen gibt es noch andere Arten.

Calciumsulfid, CaS, erhält man durch Erhitzen von Calciumsulfat mit Kohle. Es besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft des Phosphoreszierens, d. h. nachdem es dem Sonnenlicht ausgesetzt worden ist, strahlt es noch längere Zeit Licht aus. Man hat daher diese und die entsprechende Verbindung des Bariums benutzt, um verschiedene Gegenstände, Streichholzbüchsen, Zifferblätter von Uhren, Tafeln für Hausnummern u. s. w. leuchtend zu machen.

Strontium, Sr (A.G. 87.3).

Vorkommen und Darstellung. — Das Strontium kommt in der Natur in Form von Strontiumsulfat, $SrSO_4$, oder Cölestin, und in Form von Strontiumkarbonat, $SrCO_3$, oder Strontianit vor. Das letztere findet sich in grossen Mengen in Westfalen. Das Element wird durch Einwirkung des elektrischen Stroms auf das geschmolzene Chlorid dargestellt.

Eigenschaften. — Das Strontium hat grosse Aehnlichkeit mit dem Calcium. Es hat wie dieses metallischen Glanz und eine messinggelbe Farbe. Es oxydiert sich an der Luft und zersetzt das Wasser schnell unter Entwickelung von Wasserstoff, der sich jedoch nicht von selbst entzündet.

Strontiumverbindungen. — Die Verbindungen des Strontiums haben grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Calciums. Das *Chlorid* ist zwar zerfliesslich, aber es zieht das Wasser nicht in so hohem Grade an als das Calciumchlorid. Das *Oxyd* erhält man nicht leicht durch Erhitzen des Karbonats, da dieses viel beständiger ist, als das Calciumkarbonat. Dagegen erhält man es leicht durch Erhitzen des Nitrats. Mit Wasser vereinigt es sich zum *Hydroxyd.* Dasselbe ist in Wasser leichter löslich, als das Calciumhydroxyd.

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$, erhält man durch Lösen von Strontianit oder Strontiumkarbonat in Salpetersäure. Es dient zur Bereitung von Mischungen, die mit rotem Licht verbrennen (Rotfeuer, bengalisches Feuer).

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, kommt in der Natur als Cölestin in sehr schönen Krystallen vor. Es entsteht, wenn man die Lösung eines Strontiumsalzes mit einem löslichen Sulfat versetzt. Seine Löslichkeit liegt zwischen derjenigen des Calciumsulfats und der des Bariumsulfats.

Barium, Ba (A.G. 136.9).

Vorkommen und Darstellung. — Das Barium kommt ebenso wie das Strontium in Form des Karbonats und des Sulfats vor. Das erstere, $BaCO_3$, ist der sogenannte Witherit, das zweite, $BaSO_4$, der Baryt oder Schwerspat. Das Element wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids dargestellt.

Eigenschaften. — Es hat grosse Aehnlichkeit mit Calcium und Strontium. Es hat eine gelbe Farbe, oxydiert sich leicht an der Luft und zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Bariumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$, wird durch Lösen von Bariumkarbonat in Salzsäure dargestellt. Es löst sich leicht in Wasser, aber nicht so leicht wie die Chloride von Strontium und Calcium. Unter den Chloriden der drei Metalle Calcium, Strontium und Barium ist das erste am leichtesten, das letzte am wenigsten leicht löslich. Für die Löslichkeit der Sulfate gilt dieselbe Reihenfolge.

Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, entsteht ebenso wie das Calciumhydroxyd durch direkte Vereinigung des Oxyds mit Wasser. In heissem Wasser ist es viel leichter löslich, als Calciumhydroxyd und auch in kaltem Wasser ist es leichter löslich wie dieses. Man benutzt es im Laboratorium häufig statt Kalkwasser, um die Gegenwart von Kohlendioxyd zu entdecken. Es hat wie Kalkwasser eine alkalische Reaktion.

Bariumoxyd, BaO, wird durch Erhitzen des Nitrats dargestellt, weil das Karbonat nicht leicht durch Hitze zersetzt wird. Die interessanteste Eigenschaft desselben besteht darin, dass es durch Aufnahme von Sauerstoff in das Dioxyd übergeht, wenn es in Luft oder in Sauerstoff auf dunkle Rotglut erhitzt wird.

Bariumperoxyd oder Bariumdioxyd, BaO_2. — Das Dioxyd ist wie das Oxyd ein weisses Pulver. Wenn es auf

eine etwas höhere Temperatur erhitzt wird, als diejenige, welche zur Bildung desselben erforderlich ist, so zerfällt es in Bariumoxyd und Sauerstoff. Durch das Verhalten des Bariumoxyds und des Dioxyds ist es ermöglicht, den Sauerstoff aus der Luft zu gewinnen. Diese Methode der Sauerstoffgewinnung wurde bereits früher unter Sauerstoff erwähnt. Ein Mangel, mit dem diese Methode behaftet ist, besteht darin, dass das Oxyd das Vermögen, Sauerstoff aufzunehmen, verliert, wenn es wiederholt erhitzt worden ist. Wenn eine Lösung von Wasserstoffdioxyd, H_2O_2, zu einer Lösung von Bariumhydroxyd hinzugefügt wird, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $BaO_2 + 8H_2O$. Wenn derselbe abfiltriert und in einem Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird, so verliert er sämtliches Wasser und hinterlässt reines Bariumdioxyd. Mit Hilfe des Bariumdioxyds lässt sich leicht Wasserstoffdioxyd darstellen. Man hat nur nötig, dasselbe mit Salzsäure zu behandeln, um eine Lösung von Wasserstoffdioxyd zu erhalten. Die in dieser Weise bereitete Lösung enthält jedoch Bariumchlorid. Um eine Lösung zu bereiten, die nur Wasserstoffdioxyd enthält, behandelt man reines Bariumdioxyd mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht unlösliches Bariumsulfat und das Wasserstoffdioxyd bleibt in Lösung:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Es ist interessant, die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Bariumdioxyd mit der Einwirkung derselben auf die entsprechende Manganverbindung zu vergleichen. Die letztere wird, wie wir wissen, durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2,$$

während die erstere durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Wahrscheinlich finden im ersten Fall Zwischenreaktionen statt, die im zweiten nicht möglich sind (s. Mangandioxyd).

Bariumsulfid, BaS, wird wie Calciumsulfid durch Reduktion des Sulfats dargestellt, indem man dasselbe mit Kohle erhitzt. Es ist wie die Calciumverbindung phosphorescierend. Wenn es in Wasser gelöst wird, so zerfällt es unter Bildung von Hydrosulfid und Hydroxyd:

$$2BaS + 2H_2O = Ba(SH)_2 + Ba(OH)_2.$$

Thermochemische Untersuchungen machen es, wie man sich erinnern wird, wahrscheinlich, dass ähnliche Reaktionen stattfinden, wenn die Sulfide von Kalium und Natrium in Wasser gelöst werden. Für das Bariumsulfid hat man einen etwas greifbareren Beweis. Wenn man nämlich die Lösung eindampft, so krystallisieren beide Verbindungen, das Hydrosulfid und das Hydroxyd aus.

Bariumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, ist leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Säuren und wird aus der wässerigen Lösung durch Salpetersäure ausgeschieden. Auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt zerfällt es und geht in das Oxyd über.

Bariumsulfat, $BaSO_4$. — Dasselbe kommt in der Natur als Baryt oder Schwerspat vor, und wird aus der Lösung eines Bariumsalzes durch Schwefelsäure oder ein lösliches Sulfat ausgeschieden. Es ist unlöslich in Wasser. Frisch gefälltes Bariumsulfat löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure. Es wird künstlich dargestellt und unter dem Namen *Permanentweiss* als Farbe benutzt. Wegen seiner Unlöslichkeit dient es in der chemischen Analyse zum Ermitteln und Bestimmen der Schwefelsäure. Es unterscheidet sich vom Calciumsulfat und Bariumsulfat wesentlich dadurch, dass es mit Ammoniumkarbonat behandelt nicht in das Karbonat verwandelt wird, während die Sulfate von Calcium und Stron-

tium durch diese Behandlung in die Karbonate verwandelt werden. Von diesem Verhalten wird in der Analyse Gebrauch gemacht. Andere Unterschiede werden am Ende des Kapitels erwähnt werden.

Bariumkarbonat, $BaCO_3$, kommt als Witherit in der Natur vor und wird dargestellt, indem man zu einer Lösung von Bariumchlorid Ammoniumkarbonat und etwas Ammoniak hinzufügt. Das käufliche Karbonat wird gewöhnlich durch Fällen einer Lösung des rohen Sulfids mit Natriumkarbonat oder dadurch dargestellt, dass man Natriumkarbonat und Schwerspat zusammen erhitzt. Das nach einer dieser beiden Methoden gewonnene Karbonat enthält Natriumkarbonat, welches sich nicht durch Waschen entfernen lässt. Das Karbonat ist wie die übrigen Salze des Bariums giftig. Es bildet mit Metalloxyden von der Formel M_2O_3, z. B. Eisenoxyd, Fe_2O_3, unlösliche Verbindungen und dient daher bei analytischen Operationen zur Trennung des Eisens von anderen Metallen, die wie Mangan nicht durch dasselbe ausgeschieden werden.

Bariumphosphate. — Die Phosphate des Bariums entsprechen im allgemeinen denen des Calciums. Wenn die Lösung eines Bariumsalzes mit gewöhnlichem Natriumphosphat und Ammoniak versetzt wird, so wird normales oder tertiäres Phosphat ausgeschieden:

$$3BaCl_2 + 2HNa_2PO_4 + 2NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2NH_4Cl.$$

Wenn nur Natriumphosphat hinzugefügt wird, so findet zunächst die folgende Reaktion statt:

$$4BaCl_2 + 4HNa_2PO_4 = BaH_4(PO_4)_2 + Ba_3(PO_4)_2 + 8NaCl.$$

Tertiäres Phosphat wird ausgeschieden und primäres Phosphat bleibt gelöst. Wenn der Niederschlag in Berührung mit der Lösung bleibt, so bildet sich das sekundäre Phosphat:

$$BaH_4(PO_4)_2 + Ba_3(PO_4)_2 = 4HBaPO_4.$$

Reaktionen, welche für die Analyse wichtig sind. — Die Sulfate von Calcium und Strontium werden in Berührung mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat in Ammoniak vollständig in die Karbonate verwandelt, das Bariumsulfat dagegen erleidet diese Veränderung nicht. Wenn man daher ein Gemenge der drei Sulfate mit Ammoniumkarbonat behandelt, filtriert, mit Wasser wäscht und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure behandelt, so werden die Karbonate gelöst, während das Sulfat ungelöst bleibt. Wenn Salpetersäure als Lösungsmittel benutzt wird, so kann die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt werden. Calciumnitrat wird gelöst, Strontiumnitrat dagegen nicht.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in der Lösung eines Bariumsalzes einen Niederschlag von Bariumfluosilikat, $BaSiF_6$. Derselbe ist in einem Gemisch von Alkohol und Wasser unlöslich und in Wasser schwer löslich. Die entsprechenden Salze von Calcium und Strontium sind löslich.

Calciumsulfatlösung erzeugt in der Lösung eines Strontiumsalzes oder eines Bariumsalzes einen Niederschlag, nicht aber in der Lösung eines Calciumsalzes.

Strontiumsulfatlösung fällt aus der Lösung eines Bariumsalzes Bariumsulfat, erzeugt dagegen in der Lösung eines Strontiumsalzes keinen Niederschlag.

Kocht man die Sulfate dieser drei Metalle mit einer Lösung von 1 Teil Natriumkarbonat und 3 Teilen Natriumsulfat, so werden die Sulfate von Strontium und Calcium vollständig in die Karbonate verwandelt, während das Bariumsulfat unverändert bleibt.

Bariumchlorid ist in absolutem Alkohol unlöslich, Calciumchlorid leicht löslich. Strontiumchlorid löst sich in warmem absolutem Alkohol.

Ammoniumoxalat, $(NH_4)_2C_2O_4$, scheidet aus den Lösungen

aller drei Metalle die Oxalate aus. Nur das Calciumsalz ist in verdünnter Essigsäure löslich.

Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, fällt Bariumchromat, $BaCrO_4$. Die entsprechenden Salze von Calcium und Strontium sind in Wasser löslich. Bariumchromat ist leicht löslich in Salzsäure und in Salpetersäure.

Alle drei Elemente färben die Flamme und diese gefärbten Flammen zeigen charakteristische Spektra. Calciumverbindungen färben die Flamme rötlichgelb, Strontiumverbindungen intensiv rot und Bariumverbindungen gelblichgrün. Die Spektra sind komplizierter als die Spektra der Elemente der Kaliumgruppe, allein jedes derselben enthält sehr charakteristische Linien, die leicht zu erkennen sind.

Magnesium-Untergruppe.

Beryllium, Be (A.G. 9.08).

Vorkommen und Darstellung. — Das wichtigste Mineral, welches das Element Beryllium enthält, ist der Beryll, ein Silikat von Aluminium und Beryllium von der Formel $Al_2Be_3(SiO_3)_6$. Smaragd hat dieselbe Zusammensetzung, nur ist er durch etwas Chromoxyd grün gefärbt. Das Element kann aus dem Chlorid isoliert werden, indem man dieses mit Kalium oder Natrium erhitzt.

Eigenschaften. — Verschiedene Chemiker, die das Metall dargestellt haben, weichen in ihren Angaben über die Eigenschaften desselben etwas von einander ab, offenbar weil das von ihnen dargestellte Metall nicht ganz rein war. Es hat metallischen Glanz. Wenn es in der Lötrohrflamme erhitzt wird, so überzieht es sich mit einer dünnen Oxydschicht, welche das weitere Fortschreiten der Oxydation verhindert. Es löst sich leicht in Salzsäure und in Schwefelsäure, aber nur schwierig in Salpetersäure. In Kalilauge löst es sich,

wahrscheinlich unter Bildung eines Beryllats von der Zusammensetzung $Be(OK)_2$:

$$Be + 2KOH = Be(OK)_2 + H_2.$$

Die spezifische Wärme des Berylliums ist 0.425. Multipliziert man dieselbe mit dem Atomgewicht 9.08, so erhält man 3.86, und nicht, wie man nach dem Gesetz von Dulong und Petit erwarten müsste, annähernd 6.4. Andererseits ist durch die Analyse und die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Dampfes des Berylliumchlorids nachgewiesen, dass demselben die Formel $BeCl_2$ zukommt, in welcher das Atomgewicht des Berylliums 9.08 ist. Beryllium scheint daher wie Kohlenstoff, Bor und Silicium, wenigstens bei gewöhnlichen Temperaturen, eine Ausnahme von dem Gesetz der spezifischen Wärme zu bilden.

Verbindungen des Berylliums. — Die Verbindungen des Berylliums unterscheiden sich in vielen Beziehungen von den Verbindungen der Glieder der Calciumgruppe. Das Hydroxyd ist in Wasser ganz unlöslich, das Sulfat dagegen leicht löslich. Wenn die wässerige Lösung des Chlorids zur Trockne eingedampft wird, so wird dasselbe vollständig unter Bildung von Salzsäure und Berylliumoxyd zersetzt. Das Beryllium bildet sehr leicht basische Salze.

Berylliumchlorid, $BeCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Beryllium. Am besten stellt man es in derselben Weise dar wie die Chloride von Silicium und Bor (s. S. 409 u. 480), d. h. durch Behandlung eines Gemisches von Berylliumoxyd und Kohle mit Chlor. Es ist flüchtig und daher lässt sich das spezifische Gewicht seines Dampfes bestimmen. Eine solche Bestimmung hat zu dem Ergebnis geführt, dass das Molekulargewicht 79.9 ist. Hieraus und aus der prozentischen Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich, dass das Atomgewicht des Berylliums 9.08 ist. Lange Zeit nahm man an, dass es 13.65 sei. Dieser Wert

steht mit der spezifischen Wärme in Einklang, da $13.65 \times 0.425 = 5.79$. In einem solchen Falle muss aber der Wert, welcher mit dem spezifischen Gewicht einer dampfförmigen Verbindung in Einklang steht, als der zuverlässigere betrachtet werden.

Berylliumhydroxyd, $Be(OH)_2$, wird durch lösliche Hydroxyde aus der Lösung eines Berylliumsalzes ausgeschieden:

$$BeSO_4 + 2NaOH = Be(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

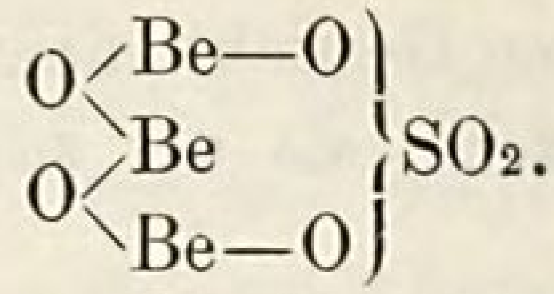
Es ist eine gallertartige Masse, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, wobei sich Beryllate von der Formel $Be(OM)_2$ bilden:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Be(ONa)_2 + 2H_2O.$$

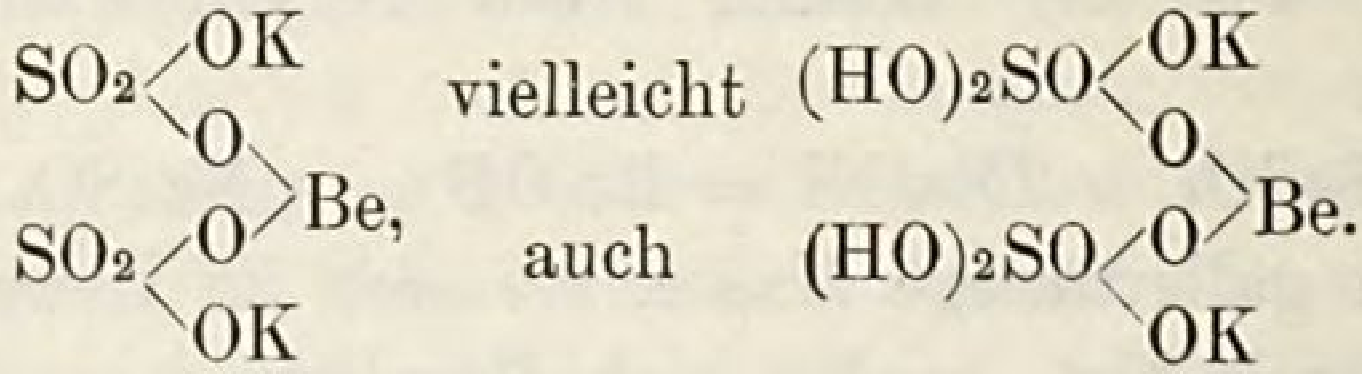
Wenn genügend mit Wasser verdünnt wird, so wird das Kalium- oder Natriumsalz vollständig zersetzt und das Hydroxyd wieder ausgeschieden. Dies ist ein Beispiel von Massenwirkung, indem eine grosse Menge Wasser eine Zersetzung bewirkt, die von einer geringen Menge nicht bewirkt wird. Der Umstand, dass das Hydroxyd mit den starken Basen Salze bildet, zeigt, dass es die Eigenschaft einer schwachen Säure hat. Die Hydroxyde von Calcium, Barium und Strontium besitzen diese Eigenschaft nicht.

Berylliumsulfat, $BeSO_4$, erhält man durch Lösen des Hydroxyds in verdünnter Schwefelsäure. Das krystallisierte Salz hat die Zusammensetzung $BeSO_4 + 4H_2O$. Wenn eine Lösung dieses Salzes mit Berylliumhydroxyd erwärmt wird, so entstehen basische Salze, z. B. Be_2SO_5 und Be_3SO_6. Das erste leitet sich von einem Hydroxyd von der Formel HO—Be—O—Be—OH ab, indem dasselbe in der durch die Formel $O\langle{}^{Be—O}_{Be—O}\rangle SO_2$ ausgedrückten Weise durch Schwefelsäure neutralisiert wird; das zweite entsteht aus einem Hydroxyd von der Formel HO—Be—O—Be—O—Be—OH, in-

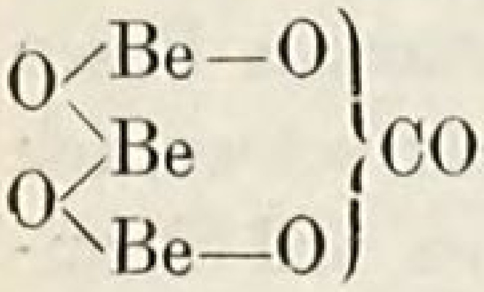
dem dasselbe in folgender Weise durch Schwefelsäure neutralisiert wird:



Mit Kaliumsulfat bildet das Berylliumsulfat ein Doppelsalz von der Formel $K_2SO_4 . BeSO_4 + 2H_2O$ oder



Berylliumkarbonat, $BeCO_3$. — Wenn die Lösung von Berylliumsulfat mit einem geringen Ueberschuss von Natriumkarbonat versetzt wird, so entsteht ein basisches Karbonat von der Formel Be_3CO_5. Dasselbe hat eine ähnliche Konstitution wie das zweite der beiden erwähnten basischen Sulfate. Es entsteht aus dem Hydroxyd HO—Be—O—Be—O—Be—OH durch Neutralisation mit Kohlensäure in der der Formel


CO entsprechenden Weise.

Schwach basischer Charakter des Berylliums. — Der Umstand, dass das Berylliumhydroxyd mit starken Basen, wie Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd Salze bildet, beweist, dass das Hydroxyd die Eigenschaften einer schwachen Säure hat. Seine basischen Eigenschaften sind daher, wie zu erwarten ist, schwächer als die der bereits betrachteten basischen Elemente. Dies macht sich z. B. dadurch bemerkbar, dass es leicht basische Salze bildet, wie die erwähnten basischen Sulfate und Karbonate. Die stärksten Basen bilden nicht leicht basische Salze, dagegen bilden sie andererseits beständige saure Salze. Kalium und Natrium bilden z. B. saure Karbonate, Calcium bildet, wie es scheint, ein äusserst

unbeständiges saures Karbonat, dagegen bilden alle Glieder der Calciumgruppe leicht normale Karbonate von der allgemeinen Formel MCO_3. Beryllium aber und, wie wir sehen werden, Magnesium bilden leicht basische Karbonate. Wir werden ferner sehen, dass die Glieder der folgenden Familie, von denen Aluminium das wichtigste ist, nur höchst unbeständige Verbindungen mit Kohlensäure bilden. Ihre basischen Eigenschaften sind so schwach, dass die Verbindungen derselben mit der schwachen Säure gar nicht oder vielleicht nur bei sehr niedriger Temperatur existieren können.

Die Aehnlichkeit mit den säurebildenden Elementen zeigt sich beim Beryllium auch darin, dass sein Chlorid durch Wasser so leicht in das Oxyd verwandelt wird, wenn die Lösung zur Trockne eingedampft wird. Diese Reaktion findet weder bei Natrium und Kalium, noch auch bei Barium und Strontium statt. Bei Calcium findet sie in geringem Umfang, bei Beryllium dagegen ebenso wie bei Magnesium vollständig statt. Je mehr der säurebildende Charakter eines Elementes hervortritt, desto leichter wird das Chlorid desselben durch Wasser zersetzt.

Magnesium, Mg (A.G. 23.94).

Vorkommen. — Das Magnesium kommt in der Natur zwar nicht in solchen Massen wie das Calcium, aber immerhin in sehr bedeutenden Mengen vor. Zu den verbreitetsten Mineralien, welche dieses Element enthalten, gehören Magnesit oder Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, Dolomit, ein Doppelkarbonat von Magnesium und Calcium, Serpentin, Talk, Speckstein, Meerschaum, Hornblende, die alle Magnesiumsilikat enthalten. Viele Mineralquellen enthalten ferner Magnesiumsulfat, das sogenannte Bittersalz gelöst. Kainit ist ein Kaliummagnesiumsalz von folgender Zusammensetzung:

$$K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 + 6H_2O.$$

Kieserit ist Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + H_2O$, Karnallit ein

Doppelchlorid von Kalium und Magnesium, $KMgCl_3 + 6H_2O$.
Magnesiumverbindungen, die durch Zersetzung magnesiumhaltiger Mineralien entstanden sind, sind im Boden enthalten. Aus diesem werden sie von den Pflanzen aufgenommen und gelangen mit diesen in den tierischen Körper. Geringe Mengen von Magnesiumverbindungen kommen in den Knochen und im Blut vor.

Darstellung. — Das Metall kann durch Elektrolyse des Chlorids dargestellt werden, wird aber gewöhnlich durch Zersetzung des Chlorids mit Natrium gewonnen. Nach dieser Methode werden jetzt beträchtliche Mengen des Metalls dargestellt. Man mischt zu diesem Zweck Magnesiumchlorid, Flussspat und Natrium in einem bestimmten Verhältnis und erhitzt das Gemisch in einem Tiegel auf eine hohe Temperatur. Das Metall wird durch Destillation gereinigt. Da die Darstellung des trockenen Chlorids Schwierigkeiten bietet, so wird statt dessen häufig das Doppelchlorid von Magnesium und Kalium, $KMgCl_3$ oder $MgCl_2 . KCl$, zur Darstellung des Magnesiums benutzt.

Eigenschaften. — Magnesium ist ein silberweisses Metall von starkem Glanz. An der Luft verändert es sich nur langsam, aber es überzieht sich nach und nach mit einer Oxydschicht. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, bei 100^0 langsam. Wenn es in Sauerstoff oder in der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so verbrennt es mit glänzender Flamme zu weissem Oxyd. Das Magnesiumlicht übt eine starke chemische Wirkung aus, indem es z. B. auf einer photographischen Platte einen dauernden Eindruck hervorbringt. Ebenso bewirkt es wie das Sonnenlicht und das elektrische Licht die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.

Anwendungen. — Das Magnesium dient hauptsächlich zur Erzeugung eines sehr intensiven Lichts, welches man

z. B. benutzt, um das Innere von Räumen, in welche das Sonnenlicht nicht eindringt, zu photographieren. Auch in der Feuerwerkerei findet es einige Anwendung.

Verbindungen des Magnesiums. — Die Verbindungen des Magnesiums haben im allgemeinen Aehnlichkeit mit denen des Berylliums. Da Magnesium in der Natur viel verbreiteter ist, so sind seine Verbindungen viel genauer untersucht, als die Berylliumverbindungen. Die sauren Eigenschaften sind beim Magnesium etwas schwächer und die basischen Eigenschaften etwas stärker, als beim Beryllium. Magnesiumhydroxyd bildet keine Salze mit den Hydroxyden von Kalium und Natrium. Andererseits wird das Magnesiumchlorid zersetzt, wenn die wässerige Lösung desselben zur Trockne eingedampft wird. Das Hydroxyd löst sich in sehr geringer Menge in Wasser und diese Lösung hat eine schwach alkalische Reaktion. Es bildet basische Karbonate von ähnlicher Zusammensetzung wie die des Berylliums. Andererseits bildet es nicht leicht basische Salze mit Schwefelsäure. Es steht in seinem Verhalten offenbar den Gliedern der Calciumgruppe näher als das Beryllium.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$. Dieses Salz kommt, wie gesagt, in der Natur vor. Man erhält es leicht durch Lösen von Magnesiumoxyd oder Magnesiumkarbonat in Salzsäure. Wenn man die Lösung bei einer möglichst niedrigen Temperatur verdampft, so krystallisiert schliesslich aus der sehr konzentrierten Lösung das Salz $MgCl_2 + 6H_2O$ aus, dessen Zusammensetzung mit der des krystallisierten Calciumchlorids, $CaCl_2 + 6H_2O$, und des Strontiumchlorids, $SrCl_2 + 6H_2O$, übereinstimmt. Wenn dieses krystallisierte Salz erhitzt wird, so tritt zunächst das Krystallwasser aus und dann zerfällt das Salz mit Wasser in folgender Weise:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Das trockene Chlorid erhält man am leichtesten, wenn

man Ammoniummagnesiumchlorid durch Hitze zersetzt. Zu diesem Zwecke wird eine Lösung von Ammoniumchlorid mit einer Lösung von Magnesiumchlorid vermischt und das Gemisch zur Trockne eingedampft. In der Lösung bildet sich das Doppelsalz NH_4MgCl_3 oder $MgCl_2 . NH_4Cl$, welches vollkommen zur Trockne eingedampft werden kann. Wenn das vollkommen trockene Salz auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so zerfällt es in Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid. Das Ammoniumchlorid verflüchtigt sich, während das Magnesiumchlorid im geschmolzenen Zustand zurückbleibt.

Das Magnesiumchlorid ist eine weisse, krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst. Bei heller Rotglut ist es flüchtig und kann in einer Atmosphäre von Wasserstoff destilliert werden. Es löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung. Es verbindet sich leicht mit den Chloriden von Kalium, Natrium und Ammonium zu krystallinischen Verbindungen von den Formeln $KMgCl_3$, $NaMgCl_3$ und NH_4MgCl_3, die aus je einem Molekül Magnesiumchlorid und einem Molekül des anderen Chlorids zusammengesetzt sind. Eine zweite Verbindung mit Kaliumchlorid hat die Formel K_2MgCl_4. Diese besitzt wahrscheinlich dieselbe Konstitution wie die Kaliumverbindung des Berylliums von der Formel $Be\langle{}^{OK}_{OK}$. Sie entspricht einer Sauerstoffverbindung von der Formel $Mg\langle{}^{OK}_{OK}$, die jedoch, wie es scheint, nicht existiert. Wenn in dieser Verbindung jedes der beiden Sauerstoffatome durch zwei Chloratome ersetzt würde, so würde eine Verbindung von der Formel $Mg\langle{}^{(Cl_2)-K}_{(Cl_2)-K}$ entstehen. Die Existenz zweier Doppelchloride von Magnesium und Kalium steht mit dem auf S. 535 über diese Verbindungen Gesagten in Einklang. Die Zusammensetzung der einen würde durch die

Formel $Mg\langle{}^{Cl}_{(Cl_2)K}$, die der anderen durch die angeführte Formel auszudrücken sein. Beide Verbindungen sind bekannt. Auch das Magnesiumbromid bildet das Salz K_2MgBr_4 oder $Mg\langle{}^{(Br_2)K}_{(Br_2)K}$.

Magnesiumoxyd, MgO. — Diese Verbindung wird gewöhnlich *Magnesia* genannt. Die sogenannte *Magnesia usta* (gebrannte Magnesia) wird durch Erhitzen von gefälltem basischem Magnesiumkarbonat dargestellt. Dieselbe bildet ein weisses lockeres Pulver, welches sehr schwer in Wasser löslich ist, mit dem es sich zum Hydroxyd, $Mg(OH)_2$, vereinigt, welches ebenfalls sehr schwer löslich ist. Mit einer Lösung von Ferrisulfat gemischt dient es in der Medizin als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen. Da Magnesia unschmelzbar ist, so wird es benutzt, um Gefässe, die eine sehr hohe Temperatur zu ertragen haben, zu bekleiden. Magnesia mit Wasser gemischt wird an der Luft sehr hart. Auch Gemenge von Magnesia und Sand besitzen diese Eigenschaft und dienen als Cement. Ferner findet sie Anwendung zur Fabrikation von feuerfesten Steinen.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$. — Das in Stassfurt vorkommende Mineral Kieserit hat die der Formel $MgSO_4 + H_2O$ entsprechende Zusammensetzung. Dieselbe muss wahrscheinlich

$(HO)_2MgSO_3$ oder $OS\begin{cases} OH \\ OH \\ O \\ O \end{cases}\!\!>Mg$ geschrieben werden, welche

die Verbindung als ein Derivat der Säure $SO(OH)_4$ erscheinen lässt. Das Salz $MgSO_4 + 7H_2O$ (oder $H_2MgSO_4 + 6H_2O$), das sogenannte Bittersalz, kommt ebenfalls in der Natur vor. Wenn man eine Lösung von Magnesiumsulfat zur Krystallisation eindampft, so scheidet sich dieses Salz aus. Es kry-

stallisiert in grossen rhombischen Prismen oder, wenn es sich aus sehr konzentrierten Lösungen schnell ausscheidet, in kleinen nadelförmigen Krystallen. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Teile Wasser 125 Teile des Salzes. Wenn es erhitzt wird, so verliert es leicht 6 Moleküle Wasser. Das letzte Molekül dagegen entweicht erst bei einer Temperatur von mehr als 200°. Dies ist der Grund, weshalb man annimmt, dass das Salz mit einem Molekül Wasser ein Derivat der Säure $SO(OH)_4$ ist.

Bittersalz und Bitterwasser, d. h. natürliches Wasser, welches Bittersalz gelöst enthält (Epsom, Friedrichshall, Ofen) dienen als Abführmittel. Das Salz findet ferner bei der Fabrikation von Natriumsulfat und Kaliumsulfat Anwendung. Auch wird es zuweilen statt Gips als Düngmittel benutzt. Bei der Appretur baumwollener Zeuge dient es dazu, um dieselben zu beschweren.

Magnesiumsulfat bildet mit anderen Sulfaten Doppelsalze. Ein Doppelsulfat von Magnesium und Kalium hat wahrscheinlich dieselbe Konstitution wie das auf S. 632 erwähnte Doppelsulfat von Beryllium und Kalium, d. h. die Formel für dasselbe ist

$$\begin{array}{l} O_2S \begin{cases} OK \\ O \end{cases} \\ \qquad\qquad > Mg. \\ O_2S \begin{cases} O \\ OK \end{cases} \end{array}$$

Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$. — Magnesium bildet ebenso wie das Beryllium sehr leicht basische Karbonate. Wenn ein neutrales Magnesiumsalz mit einem löslichen Karbonat behandelt wird, so wird ein basisches Karbonat gefällt, dessen Zusammensetzung je nach den Umständen, unter denen es entsteht, verschieden ist. Das Salz, welches man erhält, wenn man eine Lösung von Magnesiumsulfat mit einem Ueberschuss von Natriumkarbonat versetzt, hat die Zusammensetzung $(MgO)_3(OH)_2(CO)_2$. Es leitet sich von drei Molekülen Magnesiumhydroxyd und zwei Molekülen Kohlensäure

ab, wie die Formel

$$\begin{array}{l} CO\langle^{O-Mg-OH}_{O} \\ \qquad\quad >Mg \\ CO\langle^{O}_{O-Mg-OH} \end{array}$$

deutlich erkennen lässt. Das Salz, welches fabrikmässig dargestellt wird, die sogenannte *Magnesia alba*, leitet sich von vier Molekülen Magnesiumhydroxyd und drei Molekülen Kohlensäure ab. Diese Form des Karbonats dient zur Darstellung der *Magnesia usta*. Normales Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, kommt in der Natur als Magnesit vor. Derselbe krystallisiert in derselben Form wie Calciumkarbonat oder ist mit demselben isomorph. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber, wie Calciumkarbonat, in Wasser, wenn dasselbe Kohlendioxyd gelöst enthält. Aus dieser Lösung scheiden sich unter geeigneten Bedingungen Krystalle von der Zusammensetzung $MgCO_3 + 3H_2O$ und $MgCO_3 + 5H_2O$ ab.

Phosphate. — Die Phosphate des Calciums zeigen ein ganz ähnliches Verhalten wie die Phosphate des Calciums. Alle drei sind bekannt und nur das primäre Salz ist in Wasser löslich. Ein in der Analyse vielfach benutztes Salz ist das *Ammoniummagnesiumphosphat*, $Mg(NH_4)PO_4$. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und kann daher zur Auffindung von Magnesium oder Phosphorsäure dienen. Um dieses Salz darzustellen, muss man zu einem löslichen Phosphat ein lösliches Magnesiumsalz, ein Ammoniumsalz und Ammoniak hinzufügen. Wenn zu der Lösung eines Magnesiumsalzes nur Ammoniak hinzugefügt würde, so würde Magnesiumhydroxyd ausgeschieden werden:

$$MgSO_4 + 2NH_4OH = Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

Die Magnesiumsalze bilden aber mit den Ammoniumsalzen Verbindungen, die nicht durch Ammoniak zersetzt werden. Wenn ein lösliches Phosphat hinzugefügt wird, so scheidet sich das schwer lösliche Ammoniummagnesiumsalz aus. Wenn

dieses Salz erhitzt wird, so verliert es zuerst Ammoniak, dann Wasser und geht so in Magnesiumpyrophosphat über:

$$Mg(NH_4)PO_4 = MgHPO_4 + NH_3;$$
$$2MgHPO_4 = Mg_2P_2O_7 + H_2O.$$

Das entsprechende Salz der Arsensäure, $Mg(NH_4)AsO_4$, hat grosse Aehnlichkeit mit dem Phosphat und findet wegen seiner Unlöslichkeit ebenfalls in der chemischen Analyse Anwendung.

Borate. — Das Mineral Boracit ist eine Verbindung von Magnesiumborat mit Magnesiumchlorid von der Zusammensetzung $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$. Das Borat $Mg_3B_8O_{15}$ leitet sich von der Säure $H_6B_8O_{15}$ ab. Die Beziehung, in welcher dieselbe zur normalen Borsäure steht, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$8B(OH)_3 = H_6B_8O_{15} + 9H_2O.$$

Silikate. — Das einfachste Silikat des Magnesiums, welches in der Natur vorkommt, ist der Olivin, dessen Zusammensetzung der Formel Mg_2SiO_4 entspricht. Er ist das neutrale Salz der normalen Kieselsäure. Serpentin leitet sich von der Säure $O\begin{smallmatrix}\diagup Si(OH)_3 \\ \diagdown Si(OH)_3\end{smallmatrix}$ ab und hat die Zusammensetzung $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$.

Siliciummagnesium oder Magnesiumsilicid, Mg_2Si, erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von Magnesiumchlorid, Natriumfluosilikat, Natriumchlorid und Natrium. Unter diesen Umständen macht das Natrium aus dem Chlorid Magnesium und aus dem Fluosilikat Silicium frei, die sich zu Siliciummagnesium vereinigen. Mit Salzsäure behandelt entwickelt es Siliciumwasserstoff, SiH_4, und Wasserstoff:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4.$$

Die Entwickelung von Wasserstoff wird durch überschüssiges Magnesium bewirkt.

Reaktionen der Magnesiumsalze, die für die Analyse wichtig sind. — Lösliche Hydroxyde (KOH, NaOH, NH_4OH) fällen Magnesiumhydroxyd. In Gegenwart von Ammoniumchlorid erzeugt Ammoniak keinen Niederschlag.

Dinatriumphosphat, Ammoniak und Ammoniumchlorid erzeugen in der Lösung eines Magnesiumsalzes einen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat.

Natriumkarbonat und *Kaliumkarbonat* fällen basisches Magnesiumkarbonat.

Erbium, E (A.G. 166).

Allgemeines. — Die Stellung des Erbiums im periodischen System ist noch etwas zweifelhaft. Wenn sein Atomgewicht gleich 166 angenommen wird, so fällt es in die zweite Familie. Andererseits deutet die Zusammensetzung seiner Verbindungen darauf hin, dass es in die dritte Familie gehört, indem es einige Aehnlichkeit mit Aluminium hat. Es ist Bestandteil einiger seltener Mineralien, wie Cerit, Gadolinit, Euxenit, Orthit, die in Schweden und Grönland vorkommen. Es ist stets von anderen seltenen Metallen begleitet, von denen nur wenige genau untersucht sind. Zu diesen gehören Lanthan, Cer, Didym und Scandium. Diese Metalle werden im folgenden Kapitel behandelt werden. Unsere Kenntnisse über das Erbium sind noch sehr unvollkommen, was seinen Grund darin hat, dass die Mineralien, in denen es vorkommt, sehr kompliziert zusammengesetzt sind und dass die Metalle, welche sie enthalten, sehr schwer zu trennen sind. Die Formel des Oxyds ist, wie es scheint, E_2O_3. In dieser Hinsicht würde es also mit dem Aluminium, dessen Oxyd Al_2O_3 ist, übereinstimmen.

SIEBENUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie III, Gruppe A: Aluminium. Scandium. Yttrium. Lanthan. Ytterbium.

Allgemeines. — Das Hauptglied dieser Gruppe hat eine gewisse Aehnlichkeit mit Bor. Da dieses jedoch fast ausschliesslich die Rolle eines säurebildenden Elementes spielt, so wurde es zusammen mit den Elementen von Familie V, Gruppe B, behandelt. Es wurde aber hervorgehoben, dass die Analogie zwischen diesen Elementen und dem Bor nur eine geringe ist. Es wird weiter unten auseinandergesetzt werden, worin die Aehnlichkeit des Bors mit den Gliedern der Familie III, Gruppe A besteht. Das Hauptglied dieser Gruppe ist das Aluminium. Die anderen sind sämtlich selten und einige derselben sind nur unvollkommen untersucht, weil die Darstellung ihrer Verbindungen im reinen Zustand mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Sie sind in ihren Verbindungen dreiwertig. Die allgemeinen Formeln der Verbindungen sind:

MCl_3, $M(OH)_3$, $M(NO_3)_3$, $M_2(SO_4)_3$, $M_2(CO_3)_3$, MPO_4, u. s. w.

Aluminiumoxyd ist schwach basisch und zugleich etwas sauer, wenn auch in geringerem Grade als Bor. Aluminiumhydroxyd neutralisiert die meisten Säuren und bildet auch Salze mit starken Basen. Das Boroxyd andererseits hat kaum basische Eigenschaften, obgleich es einige äusserst unbeständige Verbindungen bildet, in denen es die Stelle des Wasserstoffs von Säuren einnimmt (s. Borphosphat, S. 413).

Aluminium, Al (A.G. 27.04).

Vorkommen. — Das Aluminium spielt sowohl in der Natur, als auch in den Gewerben eine äusserst wichtige Rolle. Es kommt in verschiedenen Verbindungsformen weit verbreitet und in bedeutenden Mengen vor. Zu den natürlichen Verbindungen desselben gehören Feldspat, Glimmer, Kryolith, Bauxit. Feldspat ist ein Silikat von Aluminium und Kalium von der Formel $AlKSi_3O_8$. Glimmer ist ein gemeinsamer Name für eine grosse Anzahl von Mineralien, die Silikate von Aluminium und einem anderen Metall wie Kalium, Lithium, Magnesium, u. s. w. sind. Die einfachste Form der Glimmer ist der Kaliumglimmer, $KAlSiO_4$, ein Salz der Orthokieselsäure, $Si(OH)_4$. Kryolith ist ein Doppelfluorid von Aluminium und Natrium oder das Natriumsalz des Aluminiumfluorwasserstoffs, Na_3AlF_6. Bauxit besteht aus Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd. Ferner kommt das Aluminium in Zersetzungsprodukten gewisser Mineralien vor. Eins der wichtigsten derselben ist der Thon, der in allen möglichen Stufen der Reinheit vorkommt, vom weissen Kaolin bis zum gewöhnlichen dunkelfarbigen Thon. Kaolin ist das Aluminiumsalz der Orthokieselsäure von der Formel $Al_4(SiO_4)_3 + 4H_2O$. Aluminiumsilikat kommt überall im Boden vor, allein es wird nicht von den Pflanzen und vom tierischen Organismus aufgenommen. Der Name des Metalls ist von *alumen*, Alaun, abgeleitet, einem Salz des Aluminiums, welches lange bekannt war, ehe das Aluminium aus demselben isoliert wurde.

Darstellung. — Die Darstellung des Aluminiums im grossen ist ein Problem von der grössten Wichtigkeit. Die Eigenschaften des Metalls machen es für viele Zwecke geeignet, für welche Eisen benutzt wird, ja in vielen Fällen würde es dem Eisen vorzuziehen sein. Ferner liefert uns die Natur unbegrenzte Mengen von Aluminiumverbindungen,

die über die ganze Erde verbreitet sind. Während aber Eisen, Blei, Zinn, Kupfer und andere Metalle ohne erhebliche Schwierigkeiten aus ihren natürlichen Verbindungen abgeschieden werden können, lässt sich das Aluminium, welches verbreiteter und in mancher Hinsicht wertvoller ist, als die genannten Metalle, nur durch verhältnismässig umständliche und kostspielige Methoden aus seinen Verbindungen isolieren, und bis jetzt lässt es sich nicht so billig herstellen, dass es allgemein in Gebrauch kommen könnte. Es wird jedoch ununterbrochen an der Lösung dieses Problems gearbeitet und es ist nicht unwahrscheinlich, dass ein gründliches Studium der Gesetze der Chemie zu der Auffindung eines Verfahrens zur billigen Darstellung des Aluminiums führen wird.

Das erste Verfahren, nach welchem das Aluminium im grossen dargestellt wurde, bestand darin, dass man Aluminiumchlorid mit Natrium erhitzte. Das Chlorid wurde in einer Retorte zum Sieden erhitzt und der Dampf erst durch ein Gefäss, welches rotglühende Stücke Eisen enthielt, und dann durch ein langes Rohr geleitet, welches Natrium enthielt. Jetzt wird statt des Aluminiumchlorids das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium benutzt, welches leichter im trockenen Zustand darzustellen ist. Das Doppelchlorid und Kryolith werden zusammen in einem geeigneten Ofen erhitzt. Es ist ferner möglich, Aluminium durch Elektrolyse des Chlorids oder des genannten Doppelchlorids darzustellen. Auch lässt sich das Oxyd reduzieren, wenn man es mit Kohle mischt und den Strom einer kräftigen Dynamomaschine durch das Gemisch gehen lässt. Nach dieser Methode wird jetzt eine Legierung von Aluminium und Kupfer dargestellt, die Darstellung von Aluminium allein scheint dagegen nach diesem Verfahren nicht möglich zu sein. Es soll gegenwärtig nur e i n e Fabrik existieren, die Aluminium im grossen erzeugt. Es sind zwar in der letzten Zeit zahlreiche Verfahren patentiert worden, die Beschreibung der-

selben ist aber häufig so unvollkommen und der Nachweis ihrer Brauchbarkeit so mangelhaft, dass es unmöglich ist, sich eine bestimmte Meinung über dieselben zu bilden. Das Verfahren, nach welchem das Doppelchlorid mit Natrium reduziert wird, ist aber ohne Zweifel das zuverlässigste. Die technische Darstellung des Aluminiums steht daher in engem Zusammenhang mit der technischen Darstellung des Natriums und der Preis des Aluminiums hängt daher von dem Preis des Natriums ab.

Eigenschaften. — Das Aluminium hat eine zinnweisse Farbe und starken Metallglanz. Es ist sehr fest und doch hämmerbar. Es ist bedeutend leichter als die gewöhnlichen Metalle. Sein spezifisches Gewicht ist 2.5 bis 2.7, während das spezifische Gewicht des Eisens 7.8, das des Silbers 10.57, das des Zinns 7.3 und das des Bleis 11.37 ist. Es verändert sich weder an trockener, noch an feuchter Luft und in kompakten Massen wirkt es selbst bei erhöhter Temperatur nicht auf Wasser ein. Es schmilzt bei ungefähr 700°. Sein Schmelzpunkt liegt also tiefer als der des Silbers und höher als der des Zinks. In Salzsäure löst es sich leicht zu Aluminiumchlorid auf. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, dagegen löst es sich bei höherer Temperatur in diesen Säuren auf. Es löst sich in Lösungen der ätzenden Alkalien unter Bildung sogenannter Aluminate. Es reduziert manche Oxyde, wenn es mit denselben auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird und wird zur Darstellung von Bor und Silicium benutzt.

Anwendungen. — Das Metall findet ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Verzierungen. Man benutzt es ferner zu Operngläsern, Fernröhren und anderen Apparaten, bei denen es auf Leichtigkeit ankommt. Aus einer Legierung von Aluminium mit einer geringen Menge Silber

verfertigt man Wagebalken für chemische Wagen. Aluminiumbronze, eine Legierung von Aluminium mit Kupfer, findet ebenfalls vielfache Anwendung.

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$. — Man erhält diese Verbindung durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in Salzsäure. Aus einer konzentrierten Lösung krystallisiert die Verbindung $AlCl_3 + 6H_2O$ aus. Das Salz ist wie Calciumchlorid und Magnesiumchlorid zerfliesslich. Wenn man es erhitzt, um das Wasser auszutreiben, so zerfällt es wie das Magnesiumchlorid, und zwar noch leichter als dieses, mit dem Wasser in das Oxyd und Chlorwasserstoff:

$$2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl.$$

Das trockene Chlorid wird nach derselben Methode dargestellt wie die Chloride von Silicium und Bor, d. h. durch Einwirkung von Chlor auf ein erhitztes Gemisch des Oxyds mit Kohle. Wenn das Chlorid erhitzt wird, so verflüchtigt es sich und setzt sich, wenn es rein ist, als eine weisse blätterige krystallinische Masse in dem kalten Teil des Gefässes ab. In der Regel ist es jedoch durch Verunreinigungen mehr oder weniger gefärbt. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und gibt Chlorwasserstoff ab. Es löst sich in Wasser leicht unter Wärmeentwickelung auf. Aus dieser Lösung kann es natürlich nicht wieder durch Eindampfen ausgeschieden werden. Das spezifische Gewicht des Dampfes ist von verschiedenen Beobachtern bestimmt worden. Die Resultate stimmen leider nicht überein. Deville und Troost fanden dasselbe der Formel Al_2Cl_6 entsprechend. Eine neuerdings von Nilson und Pettersson ausgeführte Bestimmung führt dagegen auf die Formel $AlCl_3$. Die letztere Bestimmung wurde bei höherer Temperatur ausgeführt als die erstere. Noch neuere Bestimmungen von Crafts führen wieder auf die Formel Al_2Cl_6. Auf Grund der Bestimmung von Deville und Troost war längere Zeit die Formel

Al_2Cl_6 in Gebrauch. Demnach würde das Aluminium vierwertig sein, wie man leicht erkennt, wenn man die Formel in folgender Weise schreibt

$$\begin{array}{c} Cl\diagdown \quad \diagup Cl \\ Cl-Al—Al-Cl \\ Cl\diagup \quad \diagdown Cl \end{array}$$

Dagegen scheint in einer Verbindung, die aus dieser dadurch entsteht, dass das Chlor durch gewisse organische Gruppen ersetzt wird, das Aluminium dreiwertig zu sein, wie z. B. in der Verbindung $Al(CH_3)_3$, in welcher die Gruppe CH_3, das sogenannte Methyl, einwertig ist. Ferner spricht die Stellung des Aluminiums im periodischen System dafür, dass das Aluminium nicht vierwertig, sondern dreiwertig ist. Worin mag nun der Grund dieser widersprechenden Resultate zu suchen sein? Wenn wir das Verhalten des Aluminiumchlorids zu den Chloriden anderer Metalle untersuchen und beobachten, wie ausserordentlich leicht es Doppelchloride bildet, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass das Aluminiumchlorid selbst bei gewöhnlicher Temperatur und auch noch als Dampf bei niedrigeren Temperaturen eine Verbindung von derselben Konstitution ist wie die Doppelchloride. Wahrscheinlich ist in diesen Verbindungen Chlor mit Chlor wie im Fluorwasserstoff Fluor mit Fluor so verbunden, dass zwei Chloratome die Verbindung zwischen zwei anderen Atomen bilden können. Ebenso wie es eine Verbindung von der Formel

$$Al\begin{array}{l} \diagup Cl \\ - Cl \\ \diagdown (Cl_2)K \end{array}$$

gibt, ist es möglich, dass das Aluminiumchlorid die der Formel entsprechende Konstitution

$$Al\begin{array}{c} \diagup (Cl_2) \diagdown \\ - (Cl_2) - \\ \diagdown (Cl_2) \diagup \end{array}Al$$

besitzt, in welcher das Aluminium dreiwertig ist. Wenn in einer Verbindung von dieser Konstitution das Chlor durch Gruppen wie Methyl ersetzt wird, die keine verbindende Funktion ausüben können, so würde das Produkt keine Doppelverbindung sein. Wenn man ferner eine Verbindung von dieser Konstitution erhitzen würde,

so würde sie wahrscheinlich in zwei Moleküle der einfachen Verbindung $AlCl_3$ zerfallen und diese würde bei chemischen Reaktionen ins Spiel kommen. Da jedoch die Frage nach der Konstitution des Aluminiumchlorids noch nicht als abgeschlossen angesehen werden kann, wollen wir uns der einfacheren Formel bedienen. Vermittelst dieser und ähnlicher Formen für andere Verbindungen des Aluminiums lassen sich die Reaktionen etwas einfacher und wahrscheinlich ebenso richtig ausdrücken als durch die kompliziertere Formel.

Chloraluminate oder Doppelchloride von Aluminium und analoge Verbindungen. — Diese Verbindungen sind bereits erwähnt worden und es ist zu dem Gesagten nur noch wenig hinzuzufügen. Das Chlorid, das Bromid und das Jodid des Aluminiums verbinden sich im allgemeinen mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden der stark basischen Metalle wie Kalium und Natrium. Die Doppelchloride von Aluminium und Kalium, beziehungsweise Natrium haben die Formeln $AlCl_3 . KCl$ und $AlCl_3 . NaCl$, die wahrscheinlich

$Al\begin{cases}Cl\\Cl\\(Cl_2)K\end{cases}$ und $Al\begin{cases}Cl\\Cl\\(Cl_2)Na\end{cases}$ zu schreiben sind. Das Aluminiumfluorid bildet zwei Verbindungen mit Kaliumfluorid und zwei mit Natriumfluorid. Die Formeln derselben sind $AlF_3 . 2KF$, $AlF_3 . 2NaF$ und $AlF_3 . 3KF$, $AlF_3 . 3NaF$. Die Konstitution derselben wird durch die Formeln $Al\begin{cases}F\\(F_2)K\\(F_2)K\end{cases}$ und

$Al\begin{cases}(F_2)K\\(F_2)K\\(F_2)K\end{cases}$ ausgedrückt. Das Trinatriumfluoaluminat ist das Mineral Kryolith, welches in grossen Mengen in Grönland vorkommt und von dort exportiert und zur Gewinnung von Aluminium- und selbst Natriumverbindungen benutzt wird. Ein Verfahren zur Gewinnung von Natriumkarbonat aus

Kryolith ist bereits beschrieben worden. Die Darstellung von Aluminiumverbindungen aus Kryolith wird in diesem Kapitel noch näher beschrieben werden.

Aluminiumchlorid bildet nicht nur mit Metallchloriden, sondern auch mit den Chloriden der säurebildenden Elemente Verbindungen. So bildet es mit Schwefeltetrachlorid und mit Phosphorpentachlorid Verbindungen von den Formeln $(AlCl_3)_2SCl_4$ und $AlCl_3 . PCl_5$. Das letztere ist vielleicht die dem Aluminiumphosphat, $AlPO_4$, entsprechende Chlorverbindung. Wenn der Sauerstoff des Phosphats durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt würde, so müsste eine Verbindung von der Formel $AlPCl_8$ entstehen, welche mit der Formel der fraglichen Verbindung übereinstimmt. Diese Doppelchloride werden wie die Chloride der säurebildenden Elemente im allgemeinen leicht durch Wasser unter Bildung der entsprechenden Sauerstoffverbindungen zersetzt. Ein Zwischenglied zwischen der Sauerstoffverbindung und der Chlorverbindung entsteht durch die Vereinigung von Aluminiumchlorid mit Phosphoroxychlorid. Die Formel dieser Verbindung ist $AlPOCl_6$ oder $AlCl_3 . POCl_3$. Dieselbe kann als Aluminiumphosphat betrachtet werden, in welchem drei Sauerstoffatome durch sechs Chloratome ersetzt sind.

Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$. — Das Mineral Hydrargyllit ist normales Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$. Dasselbe wird aus einer Lösung von Aluminiumchlorid durch Ammoniak gefällt:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl.$$

Auf diese Weise dargestellt bildet es eine gallertartige Masse, die an Stärkekleister erinnert. Wegen dieser Beschaffenheit ist es sehr schwer, es durch Waschen von den in der Lösung enthaltenen Substanzen zu trennen. An der Luft trocknet es zu einer gummiartigen Masse ein, die die Zusammensetzung $Al(OH)_3$ hat. Wenn dieselbe unter geeigneten Bedingungen

erhitzt wird, so verliert sie Wasser und geht in die Verbindung AlO_2H über:

$$Al(OH)_3 = AlO.OH + H_2O.$$

Dieselbe Zusammensetzung hat das Mineral Diaspor. Wenn das Hydroxyd stärker erhitzt wird, so geht es in das Oxyd, Al_2O_3, über:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O.$$

In dem Verhalten des Chlorids und des Hydroxyds zeigt das Aluminium eine gewisse Aehnlichkeit mit Bor, nur tritt bei dem letzteren der säurebildende Charakter stärker hervor als bei dem ersteren. Borchlorid wird durch Wasser leichter zersetzt als Aluminiumchlorid, und da die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, ist das Produkt das Hydroxyd, nicht, wie beim Aluminium, das Oxyd. Das Hydroxyd $B(OH)_3$ verliert leicht Wasser und geht in Metaborsäure über, die dem Diaspor entsprechend zusammengesetzt ist. Bei höherer Temperatur entsteht das Oxyd, B_2O_3.

Ausser dem normalen Hydroxyd, $Al(OH)_3$, und dem von der Formel $AlO(OH)$ ist noch ein drittes bekannt. Dasselbe hat die Zusammensetzung $Al_2O(OH)_4$. Es leitet sich von vier Molekülen des normalen Hydroxyds durch Austritt von einem Molekül Wasser ab:

$$2Al\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>Al-O-Al<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Diese Verbindung hat man in Wasser gelöst erhalten, d. h. man hat sie durch Eindampfen einer Hydroxydlösung erhalten, die durch fortgesetztes Kochen einer Lösung von basischem Aluminiumacetat bereitet worden war. Das Aluminiumacetat zerfällt in Hydroxyd und Essigsäure und die letztere wird durch Kochen entfernt. Wenn diese Lösung auf dem Wasserbad eingedampft wird, so scheidet sich das Hydroxyd von der angegebenen Formel aus. Wahrscheinlich ist der Bauxit das Hydroxyd von dieser Konstitution verbunden mit

einem entsprechenden Eisenhydroxyd. Ein Hydroxyd von derselben Zusammensetzung entsteht, wenn eine Lösung des normalen Hydroxyds mit Ammoniumchlorid gekocht wird. Der so entstehende Niederschlag ist nicht gallertartig und wenn er trocken ist, hat er die Zusammensetzung $Al_2O(OH)_4$.

Die Darstellung von Aluminiumhydroxyd aus natürlichen Verbindungen des Elementes stützt sich auf die Thatsache, dass Aluminiumoxyd mit Natrium eine lösliche Verbindung bildet, die durch Kohlendioxyd unter Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd zersetzt wird. Die Natriumverbindung hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $Al(ONa)_3$ und ist ein Salz des normalen Hydroxyds. Wenn die Lösung dieser Verbindung mit Kohlendioxyd behandelt wird, so findet die folgende Zersetzung statt:

$$2Al(ONa)_3 + 3CO_2 + 3H_2O = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3.$$

Wenn Kryolith mit gebranntem Kalk erhitzt wird, so sind die Produkte wahrscheinlich Calciumfluorid, Natriumoxyd und eine andere Art Natriumaluminat:

$$Na_3AlF_6 + CaO = NaAlO_2 + Na_2O + 3CaF_2.$$

Wenn die Masse mit Wasser behandelt wird, so bleibt das Calciumfluorid ungelöst, während Natrium und Aluminium die Verbindung $Al(ONa)_3$ bilden. Wenn dieselbe mit Kohlendioxyd behandelt wird, so erleidet sie die angegebene Zersetzung. Man erhält auf diese Weise zwei wertvolle Produkte, Aluminiumhydroxyd und Natriumkarbonat.

Um das Hydroxyd aus Bauxit darzustellen, wird derselbe mit Natriumkarbonat auf eine hohe Temperatur erhitzt. Durch Wasser wird Natriumaluminat ausgezogen und aus der Lösung wird durch Kohlendioxyd das Hydroxyd gefällt.

Das Aluminiumhydroxyd bildet das Material für die Darstellung der Aluminiumsalze, des Chlorids, des Sulfats, des Alauns u. s. w.

Aluminate. — Wenn die Lösung eines Aluminiumsalzes mit Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt wird, so wird

zunächst Aluminiumhydroxyd ausgeschieden, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels aber wieder gelöst. Diese Reaktion ist von demselben Charakter wie die entsprechende Reaktion mit Beryllium und wird durch den sauren Charakter des Aluminiumhydroxyds bedingt. In der Lösung finden wahrscheinlich die folgenden Reaktionen statt:

$$Al(OH)_3 + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H_2O;$$
$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Al(ONa)_3 + 3H_2O.$$

Wenn man die Lösung des Kaliumsalzes eindampft, so erhält man ein Produkt von der Zusammensetzung $AlO.OK$. Dasselbe ist ein Salz des Hydroxyds $AlO.OH$, welches man Metaaluminiumsäure nennen könnte, um die Analogie mit der Metaborsäure, $BO.OH$, auszudrücken. Wenn Aluminiumhydroxyd und Natriumkarbonat zusammengeschmolzen werden, so entsteht das Salz $AlO.ONa$, wie man durch Bestimmung der Menge von Kohlendioxyd ermittelt hat, welche frei wird, wenn eine bestimmte Menge Hydroxyd angewandt wird. Wenn dagegen die Lösung des Hydroxyds in Aetznatron verdampft wird, so scheidet sich das Salz $Al(ONa)_3$ aus.

Diese Salze sind sehr unbeständig, obgleich die Lösungen derselben gekocht werden können, ohne dass sie eine Zersetzung erleiden. Kohlendioxyd zersetzt sie unter Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd. Auch Calcium und Barium bilden ähnliche Salze, z. B. $Ca_3(AlO_3)_2$, $Ca(AlO_2)_2$, $Ba_3(AlO_3)_2$ und $Ba(AlO_2)_2$. Die Calciumsalze sind in Wasser unlöslich und einige derselben werden in Berührung mit Wasser hart. Sie sind daher für die Fabrikation von Cementen von Wichtigkeit. Die Bariumsalze sind in Wasser löslich.

Auch in der Natur kommen verschiedene Aluminate vor. Sie bilden eine wichtige Gruppe von Mineralien, die sogenannte *Spinellgruppe*. Der Spinell selbst ist das Magnesiumsalz des Hydroxyds $AlO.OH$. Seine Formel ist $\begin{matrix} AlO.O \\ AlO.O \end{matrix}\!\!>\!Mg$ oder $Mg(AlO_2)_2$. Chrysoberyll ist das entsprechende Beryllium-

salz, $Be(AlO_2)_2$, und Gahnit das Zinksalz, $Zn(AlO_2)_2$. Diese Verbindungen sind sehr beständig, wodurch sie sich wesentlich von den erwähnten künstlich dargestellten Verbindungen unterscheiden. Sie werden zersetzt, wenn sie in fein gepulvertem Zustand mit saurem Kaliumsulfat erhitzt werden, dessen Wirkung auf S. 571 erklärt worden ist. In der Natur kommen noch andere Verbindungen vor, die in der Struktur mit den Aluminaten übereinstimmen. Zu denselben gehört z. B. der Chromeisenstein, das Eisensalz des Chromhydroxyds von der Formel $CrO.OH$. Die Formel desselben ist $\begin{matrix}CrO.O\\CrO.O\end{matrix}{>}Fe$ oder $Fe(CrO_2)_2$. Zu derselben Gruppe gehört ferner das Magneteisen, Fe_3O_4, dessen Konstitution durch die Formel $\begin{matrix}FeO.O\\FeO.O\end{matrix}{>}Fe$ oder $Fe(FeO_2)_2$ ausgedrückt wird. Ebenso gibt es eine entsprechende Manganverbindung, $\begin{matrix}MnO.O\\MnO.O\end{matrix}{>}Mn$, u. s. w. Hier folgt eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher Verbindungen dieser Art, welche im vorhergehenden erwähnt worden sind:

Kaliumaluminat	$AlO.OK$
Natriumaluminat . . .	$AlO.ONa$
Calciumaluminat	$\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}{>}Ca$
Bariumaluminat	$\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}{>}Ba$
Spinell	$\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}{>}Mg$
Chrysoberyll	$\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}{>}Be$
Gahnit	$\begin{matrix}AlO.O\\AlO.O\end{matrix}{>}Zn$
Chromeisenstein	$\begin{matrix}CrO.O\\CrO.O\end{matrix}{>}Fe$

Magneteisen $\begin{matrix} FeO\,.\,O \\ FeO\,.\,O \end{matrix}\!\!>\!Fe$

Hausmannit $\begin{matrix} MnO\,.\,O \\ MnO\,.\,O \end{matrix}\!\!>\!Mn.$

Es existiert eine höchst lehrreiche Analogie zwischen den Aluminaten und den Doppelchloriden und anderen ähnlichen Verbindungen. Im allgemeinen entstehen durch Einwirkung von Aluminiumhydroxyd auf die Hydroxyde der stärksten basenbildenden Elemente Aluminate. Ebenso entstehen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride der stärksten basenbildenden Elemente Doppelchloride. Durch Zusammenschmelzen von Aluminiumhydroxyd mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhält man Verbindungen von den Formeln $AlO\,.\,OK$ und $AlO\,.\,ONa$. Ebenso erhält man durch Zusammenschmelzen von Aluminiumchlorid mit Kalium- oder Natriumchlorid Verbindungen von den Formeln $AlCl_4K$ und $AlCl_4Na$. Die Sauerstoffverbindungen und die Chlorverbindungen sind offenbar Verbindungen von analoger Zusammensetzung. Die letzteren entstehen aus den ersteren dadurch, dass der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt wird:

$$KAlO_2 \qquad\qquad KAlCl_4$$
$$NaAlO_2 \qquad\qquad NaAlCl_4.$$

Die Konstitutionsformeln dieser Verbindungen sind mit Rücksicht auf das über die Doppelchloride Gesagte in folgender Weise zu schreiben:

$$Al\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OK \end{matrix} \qquad\qquad Al\!\!\begin{matrix} /Cl \\ -Cl \\ \backslash(Cl_2)K \end{matrix}$$

$$Al\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ ONa \end{matrix} \qquad\qquad Al\!\!\begin{matrix} /Cl \\ -Cl \\ \backslash(Cl_2)Na. \end{matrix}$$

Für Verbindungen wie Kryolith gibt es analog zusammengesetzte Sauerstoffverbindungen wie $Al(ONa)_3$ u. s. w., wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

Na_3AlO_3; Na_3AlF_6;

$$Al\begin{cases} ONa \\ ONa; \\ ONa \end{cases} \qquad Al\begin{cases} (F_2)Na \\ (F_2)Na \\ (F_2)Na. \end{cases}$$

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ausser Kaliumchlorid und Natriumchlorid noch andere Chloride mit Aluminiumchlorid den Spinellen analog zusammengesetzte Doppelchloride bilden. Aus dem über die Konstitution der Doppelchloride im allgemeinen Gesagten ergibt sich, dass drei Reihen solcher Salze existieren, entsprechend den Formeln

$$Al\begin{cases} Cl \\ Cl \\ (Cl_2)M \end{cases}, \quad Al\begin{cases} Cl \\ (Cl_2)M \\ (Cl_2)M \end{cases} \quad \text{und} \quad Al\begin{cases} (Cl_2)M \\ (Cl_2)M. \\ (Cl_2)M \end{cases}$$

Von jeder dieser drei Klassen sind Beispiele bekannt. Sauerstoffverbindungen, die der ersten und letzten Gruppe entsprechen, sind bereits erwähnt worden. Als Beispiel einer Sauerstoffverbindung, die der zweiten Gruppe entspricht, mag das Bariumaluminat von der Formel $Ba_2Al_2O_5$ erwähnt werden.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3. — Das Oxyd erhält man durch Erhitzen des Hydroxyds. Es kommt in der Natur in Form von Rubin, Saphir und Korund vor, die alle eine bedeutende Härte besitzen. Eine körnige Art, der sogenannte *Smirgel* findet als Poliermittel Anwendung. Die rote Farbe des Rubins wird durch eine Spur einer Chromverbindung, die blaue Farbe des Saphirs wahrscheinlich durch eine Spur einer Kobaltverbindung verursacht. Aluminiumoxyd ist bei der höchsten Temperatur, die sich in Oefen erzeugen lässt unschmelzbar, dagegen schmilzt es im Knallgasgebläse und wird beim Erstarren krystallinisch. Wenn man es mit verschiedenen leicht schmelzbaren Substanzen mischt und erhitzt, so erhält man es in Form von Krystallen, und durch Zusatz gewisser Metalloxyde lassen sich dieselben färben. In dieser Weise hat man künstliche Rubine und Saphire dargestellt, welche alle Eigenschaften der natürlichen besitzen. Wenn

das Oxyd mit einer Lösung von Kobaltnitrat befeuchtet und erhitzt wird, so nimmt es eine blaue Farbe an. Hiervon macht man in der Analyse Gebrauch, um das Aluminium zu entdecken. Wenn das Oxyd durch gelindes Erwärmen des Hydroxyds bereitet wird, so löst es sich in starken Säuren. Wenn es dagegen stark erhitzt wird, so löst es sich nicht mehr in Säuren. Auch die natürlichen Arten des Aluminiumoxyds sind in Säuren unlöslich. Durch Zusammenschmelzen mit saurem Kaliumsulfat wird das unlösliche Aluminiumoxyd in eine lösliche Verbindung verwandelt.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$. — Man erhält dieses Salz durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure. Wenn man die Lösung zur Krystallisation eindampft, so scheidet sich die Verbindung $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ aus. Wenn das Salz erhitzt wird, so verliert es das Krystallwasser, und wenn es bis zur Rotglut erhitzt wird, so verwandelt es sich unter Austritt von Schwefeltrioxyd in Aluminiumoxyd, doch ist diese Zersetzung nicht vollständig. Das Sulfat wird im grossen fabriziert und findet als Beizmittel, zum Leimen von Papier u. s. w. Anwendung.

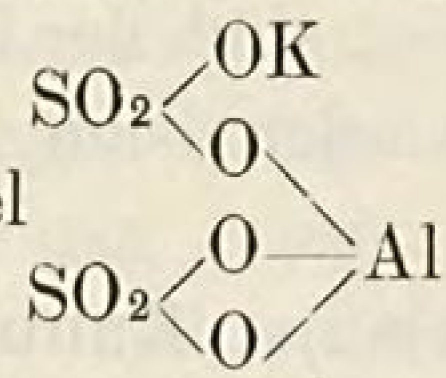
Basische Aluminiumsulfate. — Die Lösung des gewöhnlichen Aluminiumsulfats reagiert sauer und löst Metalle, z. B. Zink, und Hydroxyde, z. B. Aluminiumhydroxyd, auf. Wenn die Lösung des Sulfats mit dem Hydroxyd behandelt wird, so entsteht ein basisches Salz von der Formel $Al_2O(SO_4)_2 + H_2O$. Die Konstitution dieses Salzes wird wahrscheinlich durch die Formel $\mathrm{Al}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O}\diagdown \\ \mathrm{O}\diagup \mathrm{SO_2} \\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$ oder $Al(OH)SO_4$ ausgedrückt. Ein anderes basisches Salz hat die Formel $(AlO)_2SO_4$. Es leitet sich von dem Hydroxyd $AlO.OH$ ab und ist durch die Formel $\begin{array}{l}\mathrm{AlO.O}\diagdown \\ \mathrm{AlO.O}\diagup\end{array}\mathrm{SO_2}$ zu bezeichnen. Das erstere dieser

beiden Salze ist in Wasser löslich. Wenn daher zu einer Lösung des gewöhnlichen Aluminiumsalzes eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumkarbonat hinzugefügt wird, so löst sich das zuerst gefällte Hydroxyd im Ueberschuss des Salzes wieder auf. Es gibt noch andere basische Salze, von denen einige in der Natur vorkommen.

Alaune. — Wenn Lösungen von Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat im Verhältnis ihrer Molekulargewichte vermischt werden, so krystallisiert ein Salz von folgender Zusammensetzung aus:

$$KAl(SO_4)_2 + 12H_2O \text{ oder } K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O.$$

Was die Konstitution dieses Salzes betrifft, so ist die wahrscheinlichste Annahme, welche man über dieselbe gemacht hat, diejenige, welche durch die Formel



ausgedrückt wird. Dieses Salz, welches seit langer Zeit unter dem Namen *Alaun* bekannt ist, ist der Typus einer Klasse von ähnlichen Verbindungen, die man sämtlich Alaune nennt. Dieselben unterscheiden sich vom gewöhnlichen Alaun dadurch, dass sie statt des Kaliums Natrium, Ammonium oder ein anderes Glied der Kaliumgruppe oder auch einer anderen Gruppe enthalten. Beispiele dieser Alaune sind die folgenden:

$$NaAl(SO_4)_2 + 12H_2O;$$
$$LiAl(SO_4)_2 + 12H_2O;$$
$$NH_4Al(SO_4)_2 + 12H_2O;$$
$$CsAl(SO_4)_2 + 12H_2O;$$
$$TlAl(SO_4)_2 + 12H_2O.$$

Andere Alaune leiten sich ferner vom gewöhnlichen Alaun dadurch ab, dass das Aluminium durch andere Metalle ersetzt ist, die ähnliche Verbindungen wie das Aluminium bilden können, z. B. Eisen, Chrom und Mangan. Derartige Alaune sind z. B. die folgenden:

$$KFe(SO_4)_2 + 12H_2O;$$
$$KCr(SO_4)_2 + 12H_2O;$$
$$KMn(SO_4)_2 + 12H_2O.$$

In jedem von diesen Alaunen kann das Kalium durch dieselben Metalle ersetzt werden wie im gewöhnlichen Alaun, so dass diese Gruppe eine verhältnismässig grosse Anzahl von Salzen umfasst. Sie haben alle gewisse Eigenschaften gemeinsam. Sie sind sämtlich in Wasser löslich und krystallisieren sämtlich in derselben Form, nämlich in Kombinationen von Oktaëder und Würfel. Wenn ein Krystall der einen Art in die Lösung einer anderen Art gelegt wird, so wächst er weiter. Sie sind sämtlich im strengen Sinne des Wortes isomorph. Die wichtigsten Alaune, welche Aluminium enthalten, sind der Kaliumalaun und der Ammoniumalaun. Sie werden beide im grossen dargestellt.

Kaliumalaun, Kaliumaluminiumsulfat, $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$. — Natürlicher Alaun kommt in manchen vulkanischen Gegenden vor. Das Mineral Alunit, ein basisches Salz von der Formel $K(AlO)_3(SO_4)_2 + 3H_2O$ oder vielleicht $K[Al(OH)_2]_3(SO_4)_2$, kommt in grossen Mengen vor. Wenn dieses Salz erhitzt und dann mit Wasser behandelt wird, so löst dasselbe Alaun auf, der durch Eindampfen der Lösung gewonnen werden kann. Ein anderes Material für die Alaungewinnung ist der *Alaunschiefer*, der in der Natur in grossen Mengen vorkommt und aus Thon, Kohle und Eisenkies besteht. Wenn derselbe in Berührung mit der Luft erhitzt wird, so verbrennt die Kohle und zugleich verwandelt sich der Eisenkies in Eisensulfat und Schwefelsäure. Die letztere wirkt auf den Thon oder das Aluminiumsilikat ein und bildet Aluminiumsulfat, welches zur Darstellung von Alaun benutzt werden kann. Man behandelt übrigens jetzt, was zweckmässiger ist, den Alaunschiefer und ähnliche Substanzen direkt mit Schwefelsäure.

Alaun löst sich leicht in heissem Wasser. Es lösen sich 357.5 Teile des krystallisierten Salzes in 100 Teilen Wasser von 100°. Bei 0° lösen sich nur 3.9 Teile und bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 12 Teile. Er krystallisiert sehr schön in Oktaëdern, an denen zuweilen auch Würfelflächen entwickelt sind. Unter manchen Umständen krystallisiert er in Würfeln. Wenn er erhitzt wird, so schmilzt er in seinem Krystallwasser, und wenn die Temperatur hinreichend gesteigert wird, so verliert er sämtliches Wasser und geht so in den sogenannten *gebrannten Alaun* über. Wird das Salz noch stärker erhitzt, so erleidet es eine Zersetzung. Zuerst entsteht Aluminiumoxyd und Kaliumsulfat und schliesslich Kaliumaluminat. Wenn man zu einer Alaunlösung Kaliumhydroxyd, Ammoniak oder das Karbonat von Kalium, Natrium oder Ammonium in geringer Menge hinzufügt, so löst sich der entstehende Niederschlag wieder auf. Wenn man hiermit solange fortfährt, bis ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels einen Niederschlag erzeugt, der sich nicht wieder löst, so enthält die Lösung eine basische Verbindung, den sogenannten *basischen Alaun*, der wahrscheinlich die Zusammensetzung $K_2(Al_2O)(SO_4)_3$ hat. Wenn die Lösung gekocht wird, so zerfällt diese Verbindung in Kaliumsulfat, gewöhnlichen Alaun und einen anderen basischen Alaun, welcher unlöslich ist:

$$3[K_2(Al_2O)(SO_4)_3] = K(AlO)_3(SO_4)_2 + 3KAl(SO_4)_2 + K_2SO_4.$$

Die unlösliche Verbindung ist der sogenannte *unlösliche Alaun*.

In Würfeln krystallisiert der Alaun, wenn er sich aus einer Lösung ausscheidet, zu der man etwas Natrium- oder Kaliumkarbonat hinzugesetzt hat. Alaun findet ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen, als Beizmittel, zum Leimen von Papier, zum Klären von Wasser, u. s. w.

Ammoniumalaun, Ammoniumaluminiumsulfat, $(NH_4)Al(SO_4)_2 + 12H_2O$, hat in jeder Beziehung grosse Aehnlichkeit mit dem Kaliumalaun und kann für die meisten Zwecke

statt des letzteren benutzt werden. Er ist in Wasser etwas leichter löslich als der gewöhnliche Alaun. Weil er billiger ist, wird er in grossen Mengen statt des Kaliumalauns benutzt.

Natriumalaun ist in Wasser viel leichter löslich als Kaliumalaun und Ammoniumalaun, wodurch die Reindarstellung desselben erschwert wird. Er wird daher nicht im grossen dargestellt, obgleich Natriumverbindungen billiger sind, als Kalium- und Ammoniumverbindungen.

Aluminiumsilikat. — Es wurde bereits erwähnt, dass Aluminiumsilikat einen Bestandteil von vielen wichtigen Mineralien bildet. Es kommt in der Natur in ungeheueren Mengen vor. Die wichtigsten Mineralien, welche Aluminiumsilikat enthalten, sind die Feldspate. Die verbreitetsten derselben sind der Orthoklas oder Kaliumfeldspat, $KAlSi_3O_8$, und der Albit oder Natriumfeldspat, $NaAlSi_3O_8$. Mit Quarz und Glimmer gemengt bilden die Feldspate den Granit. Glimmer ist ebenfalls ein Doppelsilikat von Aluminium und einem anderen Metall. Die natürlichen Silikate sind, wie unter Kieselsäure erwähnt wurde, grösstenteils Salze von Polykieselsäuren, die sich von der Orthokieselsäure durch Austritt von Wasser aus zwei oder mehr als zwei Molekülen ableiten. Bis jetzt hat sich die Untersuchung der Silikate fast ausschliesslich auf die Ermittelung der prozentischen Zusammensetzung beschränkt. Es darf erwartet werden, dass eine Untersuchung der Konstitution derselben alsbald zu interessanten Ergebnissen führen wird. Die Methoden für eine derartige Untersuchung sind allerdings bis jetzt sehr unvollkommen, hauptsächlich deshalb, weil diese Verbindungen sehr beständig sind und nur von wenigen Reagentien angegriffen werden und weil die Produkte von einer Beschaffenheit sind, die keine Schlüsse auf die Konstitution gestattet. Ein sorgfältiges Studium der Verhältnisse, unter denen diese Verbindungen in der Natur vorkommen, wird ohne Zweifel nütz-

lich sein, da es über die Bedingungen, unter denen sie entstanden sind, Licht zu verbreiten geeignet ist.

Eine der gewöhnlichsten Zersetzungen von Mineralien, welche ununterbrochen stattfindet und die bereits in ungeheurer Ausdehnung stattgefunden hat, ist die Zersetzung des Feldspats. Unter dem Einfluss des Wassers und des Kohlendioxyds der Luft erleidet diese Substanz eine allmähliche Zersetzung deren Hauptprodukte Kalium- oder Natriumsilikat und Aluminiumsilikat sind. Das Alkalisalz ist löslich, wird daher durch das Wasser fortgeführt und findet so seinen Weg in den Erdboden. Das Aluminiumsilikat ist nicht löslich, aber es bildet mit Wasser leicht Emulsionen und wird daher leicht durch das Wasser die Abhänge der Hügel und Berge in die Thäler hinabgeführt und eine grosse Menge desselben kommt schliesslich in die Flüsse. Zuweilen ist diese Fortführung des Aluminiumsilikats durch die Bodengestaltung unmöglich gemacht und in diesem Falle bilden sich grosse Lager von verhältnismässig reinem Thon, dem sogenannten Kaolin. Der Thon, welcher in den Thälern vorkommt, ist stets mehr oder weniger unrein gefärbt.

Kaolin. — Dies ist die reinste Art des natürlichen Aluminiumsilikats. Er enthält stets Wasser. Seine Zusammensetzung ist etwas schwankend. Manche Kaoline sind der Formel $Al_4(SiO_4)_3 + 4H_2O$ entsprechend zusammengesetzt, so dass sie als Salze der normalen Kieselsäure, $Si(OH)_4$, erscheinen. Andere haben die der Formel $HAlSiO_4 + H_2O$

oder $Si\begin{cases} OH \\ O \\ O\diagdown \\ O-Al \\ O\diagup \end{cases} + H_2O$ entsprechende Zusammensetzung. Kaolin für sich allein ist unschmelzbar. Wenn er aber mit Feldspat vermischt und das Gemisch erhitzt wird, so schmilzt es zu einer durchscheinenden Masse, dem *Porzellan*, zusam-

men. Statt Feldspat können zu diesem Zweck auch andere Substanzen benutzt werden.

Thon. — Thon ist unreines Aluminiumsilikat, welches von der Stelle, wo es entstanden ist, durch das Wasser fortgeschwemmt worden ist. Er enthält ausser Aluminiumsilikat Calciumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Sand und Eisenhydroxyd. Die Farbe des Thons hängt hauptsächlich von der Menge des Eisenhydroxyds ab. Die besseren Varietäten dienen zur Anfertigung von sogenanntem Steingut oder Steinzeug, von Gasretorten und feuerfesten Ziegeln. Die gefärbten Varietäten dienen zur Anfertigung von gewöhnlicher Töpferware und Ziegeln. *Mergel* ist Thon, welcher beträchtliche Mengen Calciumkarbonat enthält.

Ultramarin. — Der sogenannte *Lasurstein (lapis lazuli)* ist ein natürliches Silikat von Natrium und Aluminium verbunden mit einer Schwefelverbindung, wahrscheinlich einem Natriumpolysulfid. Das sogenannte Ultramarin, ein blauer Farbstoff, der früher durch Pulverisieren dieses Minerals bereitet wurde und sehr theuer war, wird jetzt in grossen Mengen künstlich dargestellt und hat einen verhältnismässig sehr niedrigen Preis, und die Farbe des künstlichen Farbstoffes ist noch schöner als die des natürlichen. Die Konstitution des Ultramarins aufzuklären, ist bis jetzt trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen. Man erhält das künstliche Ultramarin durch Zusammenschmelzen von Kaolin, wasserfreiem Natriumkarbonat und Schwefel oder durch Zusammenschmelzen von Thon, kalziniertem Natriumsulfat und Kohle. Durch Abänderungen der Bedingungen erhält man Produkte von verschiedener Farbe. Ausser dem dunkelblauen Ultramarin stellt man jetzt verschiedene andere blaue und eine grüne Sorte dar. Auch kennt man eine weisse, eine rote, eine gelbe und eine violette Art. Die Substanz, welcher das Ultramarin seine Farbe verdankt, wird durch Säuren, aber nicht durch Alkalien zerstört. In einem geschlossenen Gefäss

kann es erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Wird es dagegen an der Luft oder in Sauerstoff stark erhitzt, so wird die Farbe zerstört.

Ultramarin findet eine ausgedehntere Anwendung als irgend ein anderer blauer Farbstoff. Die Gesamtproduktion betrug in einem der letzten Jahre fast 9000 Tonnen.

Porzellan. — Wenn Kaolin für sich allein erhitzt wird, so schmilzt derselbe, wie bereits gesagt wurde nicht. Wenn aber Feldspat zugesetzt wird, oder wenn der natürliche Kaolin feldspathaltig ist, so schmilzt er und bildet eine durchscheinende Masse. Wenn ferner Kaolin oder eine andere Thonart mit Wasser gemischt wird, so entsteht eine plastische Masse, welche geknetet und in beliebige Formen gebracht werden kann. Hierauf beruht die Herstellung von Töpferwaren, Porzellan, u. s. w. Je nachdem mehr oder weniger Feldspat oder andere Flussmittel zugesetzt werden, schmilzt die Masse mehr oder weniger leicht.

Zur Fabrikation der feinsten Sorten Porzellan dient der Kaolin. Derselbe wird gewöhnlich mit etwas Feldspat oder Kreide, Gips oder einem anderen Flussmittel vermischt, auch wird etwas Sand zugesetzt. Alle diese Substanzen müssen sehr fein gemahlen werden. Aus dieser Masse werden die gewünschten Gegenstände geformt und sorgfältig getrocknet. Die trockenen Gegenstände werden dann zuerst bei Rotglut gebrannt, wodurch die Masse fest wird. Nach diesem ersten Brennen ist die Masse jedoch noch porös.

Um die Gegenstände mit einer Glasur zu überziehen, werden dieselben in Wasser eingetaucht, in welchem die fein geschlämmte Glasur suspendiert ist. Die Glasur besteht im allgemeinen aus denselben Substanzen wie das Porzellan selbst, nur sind dieselben in einem anderen Verhältnis gemischt Sie enthält weniger Kaolin, dagegen mehr Sand und Feldspat, so dass sie leichter schmelzbar ist. Nachdem die Ge-

genstände mit der Glasur überzogen sind, werden sie zum zweitenmal gebrannt, und zwar bei Weissglut.

Töpferware. — Die gewöhnliche Töpferware wird aus Thon gebrannt, welcher viel weniger rein ist, als der Kaolin. Die Gegenstände werden geformt und dann im allgemeinen gerade so behandelt wie das Porzellan. Sie werden in verschiedener Weise glasiert. Entweder werden sie vor dem Brennen mit der Glasurmasse überzogen, oder sie werden ohne Glasur in den Ofen gebracht und gegen Ende des Brennens wird Natriumchlorid in den Ofen geworfen, wo es in Dampfform mit den Gegenständen in Berührung kommt. Es entsteht dann auf der Oberfläche der Gegenstände ein Silikat von Aluminium und Natrium, welches schmilzt und die Glasur bildet.

Ziegel und Backsteine sind die gewöhnlichste Art unglasierter Thonware. Infolge der Gegenwart anderer Substanzen ausser dem Aluminiumsilikat, z. B. Calciumkarbonat, ist dieses Material leicht schmelzbar. Die Farbe der Ziegel wird hauptsächlich durch Eisenoxyd erzeugt.

Reaktionen der Aluminiumsalze, die für die Analyse wichtig sind. — *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen Aluminiumhydroxyd, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Ammoniak fällt das Hydroxyd, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels nur wenig löslich ist.

Schwefelwasserstoff und *Kohlendioxyd* fällen Aluminiumhydroxyd aus der Lösung eines Aluminats, d. h. aus der Lösung von Aluminiumhydroxyd in einem ätzenden Alkali.

Schwefelammonium und andere lösliche Sulfide fällen das Hydroxyd, und zwar infolge der Unbeständigkeit des Aluminiumsulfids oder infolge des schwach basischen Charakters des Hydroxyds. Die Reaktion zwischen Ammoniumsulfid und Aluminiumsulfat verläuft in folgender Weise:

$$Al_2(SO_4) + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S + 2Al(OH)_3.$$

Lösliche Karbonate fällen aus demselben Grunde wie die löslichen Sulfide Aluminiumhydroxyd. Mit Aluminiumsulfat und Natriumkarbonat findet die Reaktion in folgender Weise statt:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 3Na_2SO_4 + 3CO_2 + 2Al(OH)_3.$$

Andere Glieder von Familie III, Gruppe A.

Scandium, Sc (**A.G. 43.97**). — Dieses Element wurde vor kurzem in den Mineralien Euxenit und Gadolinit aufgefunden. Seine Verbindungen sind denen des Aluminiums ähnlich. Es bildet ein Oxyd von der Formel Sc_2O_3, ein Sulfat $Sc_2(SO_4)_3$, ein Doppelsulfat $KSc(SO_4)_2$, u. s. w. Besonders interessant ist, dass seine Eigenschaften auf Grund der Stellung des Elementes im periodischen System mehrere Jahre vor seiner Entdeckung von Mendelejeff vorausgesagt wurden. Als die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente zuerst von Lothar Meyer und Mendelejeff beschrieben wurden, gab der letztere die Eigenschaften eines noch nicht entdeckten Elementes an, welches er *Ekabor* nannte. Dasselbe sollte annähernd das Atomgewicht 44 haben, ein Oxyd von der Formel M_2O_3 bilden, u. s. w. Es hat sich gezeigt, dass die Eigenschaften des Scandiums genau mit den vorausgesagten übereinstimmen.

Yttrium, Y (**A.G. 88.9**) kommt wie das Scandium im Gadolinit, Euxenit und einigen anderen seltenen Metallen vor. Das Element selbst ist noch nicht isoliert worden. Sein *Chlorid*, $YCl_3 + 6H_2O$, ist leicht darzustellen. Mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid bildet es ähnliche Doppelchloride wie das Aluminiumchlorid. Sein *Oxyd* hat die Formel Y_2O_3 und wird durch Erhitzen des Hydroxyds, $Y(OH)_3$, oder des Nitrats, $Y(NO_3)_3$ dargestellt. Das *Hydroxyd* wird aus der

Lösung eines Salzes durch Kaliumhydroxyd ausgeschieden und löst sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels. Das Hydroxyd ist schwächer sauer als das Aluminiumhydroxyd und zugleich stärker basisch als dieses, wie sich darin zeigt, dass es mit schwachen Säuren Salze bildet. An der Luft zieht es Kohlensäure an und verbindet sich mit derselben.

Ytterbium, Yb (A.G. 172.6). — Dieses seltene Element kommt wie Scandium und Yttrium im Gadolinit und Euxenit, namentlich in dem letzteren vor. Seine Verbindungen haben Aehnlichkeit mit denen des Yttriums. Sein Hydroxyd ist nicht in Alkalien löslich, zieht aber aus der Luft Kohlensäure an und verbindet sich mit derselben. Sein Oxyd hat die Formel Yb_2O_3, sein Sulfat die Formel $Yb_2(SO_4)_3$, u. s. w.

Die Chemie des *Lanthans* ist so innig mit der des Cers und des Didyms verbunden, dass es mit diesen zusammen betrachtet werden soll, obgleich diese drei Elemente zu verschiedenen Familien gehören.

Die Bor-Aluminiumgruppe im allgemeinen. — Vergleicht man die Gruppe, deren Hauptglieder Bor und Aluminium sind, mit der Kaliumgruppe oder Calciumgruppe und der Magnesiumgruppe, so wird man finden, dass die Elemente dieser Gruppe unter sich nicht so sehr übereinstimmen wie die Glieder der anderen Gruppen unter sich. Es werden aber auch in dieser Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht die basischen Eigenschaften stärker und die sauren Eigenschaften schwächer. Bor ist am stärksten sauer und am schwächsten basisch, Aluminium ist stärker basisch, aber immer noch etwas sauer, die anderen Glieder der Gruppe sind stärker basisch und besitzen keine sauren Eigenschaften mehr. Vergleicht man die ersten Glieder der Gruppe A der Familien I, II und III, so erkennt man, dass die sauren Eigenschaften und die Valenz mit steigendem Atomgewicht zunehmen. Die betreffenden Elemente sind Lithium, Beryllium und Bor. Die

bis jetzt betrachteten basenbildenden Elemente bilden die Hauptgruppen der drei ersten Familien. In diesen Hauptgruppen kommen die charakteristischsten Elemente dieser Familie vor. Aber ausser der Hauptgruppe gibt es in jeder Familie noch eine Nebengruppe, deren Glieder sich von den Gliedern der Hauptgruppe in mancher Hinsicht unterscheiden, die aber unter einander ähnlich sind. Auch zwischen den Nebengruppen der Familien I und II ist eine gewisse Aehnlichkeit vorhanden. Die Nebengruppe von Familie IV steht zu der Hauptgruppe dieser Familie in derselben Beziehung wie die Nebengruppen der drei ersten Familien zu den betreffenden Hauptgruppen. In der Tabelle auf S. 183 sind die Hauptgruppen diejenigen, welche in jeder der vier ersten Familien unter den Buchstaben A fallen, und die Nebengruppen diejenigen, welche unter den Buchstaben B fallen. Die Nebengruppen sind:

Familie	Gruppe			
I	B	Kupfer	Silber	Gold
II	B	Zink	Kadmium	Quecksilber
III	B	Gallium	Indium	Thallium
IV	B	Germanium	Zinn	Blei.

In der fünften, sechsten und siebenten Familie sind die charakteristischsten Elemente diejenigen der Gruppe B, mit denen wir uns bereits beschäftigt haben.

Nachdem wir die Glieder der Hauptgruppen der vier ersten Familien studiert haben, gehen wir zur Betrachtung der Glieder der Nebengruppen dieser Familien über.

ACHTUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie I, Gruppe B: Kupfer. Silber. Gold.

Allgemeines. — Die auffallendste Thatsache, welche man bei einer Vergleichung der Elemente dieser Gruppe mit denen der Gruppe A derselben Familie bemerkt, ist die, dass sie viel weniger chemisch aktiv sind und dass sie viel mehr verschiedenartige Verbindungen bilden. Natrium und Kalium, sowie die übrigen Glieder der Gruppe A zeigen, wie wir gesehen haben, die grösste chemische Aktivität. Der basische Charakter ist bei ihnen am stärksten entwickelt. Ferner treten sie in fast allen ihren Verbindungen mit derselben Valenz auf. Sie sind in allen ihren Salzen einwertig. Kupfer, Silber und Gold dagegen sind in geringem Grade chemisch aktiv und die Aktivität nimmt mit zunehmendem Atomgewicht ab. Kupfer und Gold bilden je zwei Reihen von Verbindungen, auch Silber bildet einige Verbindungen, in denen es mehr als einwertig ist. In den beiden Reihen von Salzen, die das Kupfer bildet, ist dasselbe anscheinend einwertig und zweiwertig, wie z. B. in den Chloriden $CuCl$ und $CuCl_2$. Gold dagegen ist einwertig und dreiwertig, während Silber fast ausschliesslich einwertig ist. Die Aehnlichkeit zwischen Gold und den übrigen Gliedern der Gruppe B ist anscheinend nicht so gross als die Aehnlichkeit zwischen Quecksilber und Kupfer und Silber. Es ist jedoch möglich, dass die Aehnlichkeit bei weiterer Untersuchung dieser Metalle noch deutlicher hervortritt.

Kupfer., Cu (A.G. 63.18).

Allgemeines. — Die gewöhnlichsten Verbindungen des Kupfers sind diejenigen, in welchen das Kupfer als zweiwertiges Element auftritt, wie im *Kupferoxyd*, CuO, im *Kupfersulfat*, $CuSO_4$, und im *Kupfersulfid*, CuS. Ausser diesen gibt es aber auch Verbindungen wie CuCl und Cu_2O, in denen das Element anscheinend einwertig ist. Das Kupfer bildet also zwei Reihen von Verbindungen, von denen die folgenden als Beispiele dienen mögen.

CuCl	$CuCl_2$
CuBr	$CuBr_2$
Cu_2O	CuO.

Die Verbindungen der ersten Art werden als *Cuproverbindungen*, die der letzteren Art als *Cupriverbindungen* bezeichnet. Es ist also CuCl *Cuprochlorid*, Cu_2O Cuprooxyd, $CuCl_2$ *Cuprichlorid*, CuO *Cuprioxyd*, $CuSO_4$ *Cuprisulfat*, u. s. w. Man hat auf Grund der Valenzhypothese vorgeschlagen, die Formeln der einfacheren Cuproverbindungen wie CuCl, zu verdoppeln, also Cu_2Cl_2, Cu_2J_2 u. s. w. zu schreiben. Im Cuprichlorid, $CuCl_2$, und im Cuprioxyd, CuO, ist das Kupfer zweiwertig, während es in den einfacheren Formeln für die Cuproverbindungen, CuCl, CuJ, u. s. w. einwertig ist. Wenn aber die Formel für das Cuprochlorid Cu_2Cl_2 ist, so ist es möglich, dass das Kupfer in dieser Verbindung zweiwertig ist. Man braucht nur anzunehmen, dass in dem Molekül des Cuprochlorids zwei Atome Kupfer dem folgenden Symbol entsprechend unter einander verbunden sind:

Cu—
|
Cu— .

Wenn sich dann jedes Kupferatom mit einem Chloratom verbände, so würde eine Verbindung von der Formel Cu_2Cl_2 entstehen. Wir haben es hier mit einer ähnlichen Frage zu

thun wie bei der Entscheidung, welches die Molekularformel für das Aluminiumchlorid ist. Das spezifische Gewicht des Dampfes von Cuprochlorid ist bestimmt worden und der für dasselbe gefundene Wert spricht für die Formel Cu_2Cl_2. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass eine Bestimmung bei höherer Temperatur, wie beim Aluminium, zu einem abweichenden Resultat führt, und es ist möglich, dass die Verbindung ein Doppelchlorid ist, in welchem die Chloratome unter einander verbunden sind, wie es die Formel CuCl—ClCu oder Cu—(Cl_2)—Cu ausdrückt. Wir sind augenblicklich nicht im Stande, diese Frage zu entscheiden, so dass es gerechtfertigt erscheint, bis auf weiteres die einfacheren Formeln für die Cuproverbindungen zu benutzen. Was auch die Erklärung sein mag, es ist jedenfalls Thatsache, dass es zwei Reihen von Kupfersalzen gibt, von denen die einen relativ halb soviel Kupfer enthalten als die anderen, und es ist ferner Thatsache, dass sich die Salze der einen Reihe in verhältnismässig einfacher Weise in Salze der anderen Reihe verwandeln lassen.

Vorkommen des Kupfers in der Natur. — Kupfer ist ein sehr verbreitetes Element und findet sich in grossen Mengen in der Natur. Im unverbundenen Zustand oder als *gediegenes Kupfer* kommt es in grosser Menge in den Vereinigten Staaten in der Nähe des Lake Superior, in China, Japan, Sibirien und Schweden vor. Die wertvollsten Kupfererze sind das *Rotkupfererz* oder Cuprooxyd, Cu_2O, das Cuprioxyd, CuO, die Karbonate, wie Malachit, $Cu_2(OH)_2CO_3$, die Sulfide, wie Kupferglanz, Cu_2S, Kupferkies, $Cu_2S . Fe_2S_3$, und andere.

Metallurgie des Kupfers. — Die Metallurgie des Kupfers ist verhältnismässig kompliziert, weil sich die Kupfererze schwierig in das Oxyd verwandeln lassen. Die meisten Erze, welche zur Gewinnung des Kupfers benutzt werden,

enthalten Schwefel und Eisen, sowie geringere Mengen anderer Elemente wie Arsen, Antimon, Blei, u. s. w. Die Erze werden zuerst geröstet, um die Sulfide zum Teil in Oxyde zu verwandeln. Durch diesen Prozess werden die Eisensulfide leichter in Oxyd verwandelt als die Kupfersulfide. Das geröstete Erz wird mit einem kieselsäurereichen Material vermischt und mit Kohle in einem Gebläseofen zusammengeschmolzen. Das Eisenoxyd wird zum Teil reduziert und in ein Silikat verwandelt, welches mit der Schlacke abfliesst. Man erhält auf diese Weise ein Produkt, welches reicher an Kupfer ist, als das geröstete Erz. Dieses Produkt, der sogenannte *Kupferstein*, enthält Kupfersulfid und Eisensulfid. Der Kupferstein wird nochmals wie das Erz geröstet und geschmolzen, wodurch eine weitere Menge des Eisens entfernt und Kupfer reduziert wird. Eine sehr wichtige Rolle spielt bei diesem Prozess die zwischen dem Cuprooxyd und Cuprosulfid stattfindende Reaktion, durch welche metallisches Kupfer und Schwefeldioxyd entsteht:

$$2Cu_2O + Cu_2S = 4Cu + SO_2.$$

Zuweilen muss dieser Röst- und Schmelzprozess mehrmals wiederholt werden. Bei jeder Wiederholung desselben erhält man einen Stein von höherem Kupfergehalt.

Eigenschaften. — Kupfer ist ein Metall von rötlicher Farbe und metallischem Glanz. An trockener Luft verändert es sich nicht, in feuchter Luft überzieht es sich nach und nach mit einer Schicht von basischem Karbonat. Es schmilzt bei einer etwas niedrigeren Temperatur als Gold und bei einer etwas höheren als Silber. Es ist sehr hämmerbar und zähe. Es zersetzt das Wasser nur bei heller Rotglut. Wenn es in der Luft auf eine verhältnismässig hohe Temperatur erhitzt wird, so überzieht es sich mit einer Schicht von Kupferoxyd (Cuprioxyd), bei niedrigerer Temperatur entsteht Kupferoxydul (Cuprooxyd). In Salpetersäure löst es sich unter Bildung von Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2$. Verdünnte

Schwefelsäure wirkt nur unter Luftzutritt auf das Kupfer ein. Wenn es mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird, so löst es sich unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu Cuprisulfat, $CuSO_4$, auf. Verdünnte Säuren wirken im allgemeinen nur unter Luftzutritt auf das Kupfer ein. Dies ist von Wichtigkeit für den Gebrauch kupferner Kochgeschirre. Substanzen, welche Pflanzensäuren enthalten, können ohne Gefahr in blanken Kupfergefässen gekocht werden, da durch den Wasserdampf der Luftzutritt abgehalten wird. Wenn sich aber das Gefäss nebst dem Inhalt abkühlt, so tritt die Luft hinzu und bewirkt, dass sich etwas Kupfer löst. Ammoniak absorbiert in Berührung mit Kupfer Sauerstoff und das Kupfer löst sich infolge der Bildung einer Verbindung von Kupferoxyd und Ammoniak. Hierauf stützt sich ein Verfahren für die Darstellung von Stickstoff, wie bereits bei der Besprechung dieses Elementes erwähnt wurde (s. S. 294).

Anwendungen. — Das Kupfer findet bekanntlich für die verschiedenartigsten Zwecke eine ausgedehnte Anwendung. Es dient z. B. zur Anfertigung von Münzen und kupfernen Gefässen, in Form von Blech zum Bedecken von Dächern und zum Beschagen von Schiffen. Ferner findet es in der Galvanoplastik Anwendung und dient zur Darstellung einer Anzahl wertvoller Legierungen, z. B. Messing, Bronze, Kanonenmetall, Glockenmetall, u. s. w.

Legierungen. — *Messing* ist ein Gemisch von ungefähr 1 Teil Zink und 2 Teilen Kupfer. Dies Verhältnis kann aber innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden. Eine Art Messing enthält gleiche Teile Zink und Kupfer, eine andere 1 Teil Zink und 5 Teile Kupfer. *Pinchbeck* (Gelbkupfer) besteht aus 2 Teilen Kupfer und 1 Teil Messing.

Bronze besteht aus Kupfer, Zink und Zinn. Die Menge des Kupfers schwankt von 65 bis 84 Prozent, die des Zinks von 31.5 bis 11 und die des Zinns von 2.5 bis 4 Prozent. An

der Luft überzieht sich die Bronze mit einer grünen Schicht von basischem Kupferkarbonat, durch welche es vor weiterer Oxydation geschützt wird. Dieser Ueberzug wird jetzt häufig künstlich durch Waschen der Oberfläche mit Salzlösungen und Säuren erzeugt.

Kanonenmetall besteht gewöhnlich aus Kupfer und Zinn im Verhältnis von 11 Teilen Zinn zu 100 Teilen Kupfer.

Glockenmetall enthält eine grössere Menge Zinn (20 bis 25 Prozent) als das Kanonenmetall.

Legierungen von *Kupfer* und *Aluminium* werden nach sehr verschiedenen Gewichtsverhältnissen bereitet. Diejenige welche 3 Prozent Kupfer enthält, hat eine silberartige Farbe, die weisser ist als die Farbe des reinen Aluminiums. Eine Legierung von Aluminium mit 5 bis 10 Prozent Kupfer dagegen hat eine goldartige Farbe. Diese sogenannte Aluminiumbronze ist sehr hart und elastisch und wird von chemischen Reagentien nicht leicht angegriffen. Sie findet jetzt ausgedehnte Anwendung.

Neusilber ist eine Legierung von Kupfer, Zink und Nickel. Die Menge des Kupfers schwankt von 40 bis 60 Prozent, die des Zinks von 19 bis 44 und die des Nickels von 6 bis 22 Prozent.

Kupferhydrid oder Kupferwasserstoff, CuH. — Diese Verbindung erhält man durch Behandlung einer Lösung von unterphosphoriger Säure oder unterschwefliger Säure mit einer Lösung von Kupfersulfat. Es scheidet sich als gelber Niederschlag aus, der nach und nach eine dunklere Farbe annimmt. Bei 60° zerfällt er in Kupfer und Wasserstoff. Mit Salzsäure behandelt geht er unter Entwickelung von Wasserstoff in Cuprochlorid über:

$$CuH + HCl = CuCl + H_2.$$

Er ist, wie man sieht, weniger beständig als die Wasser-

stoffverbindungen von Kalium und Natrium und hat auch eine andere Zusammensetzung wie diese.

Cuprochlorid, $CuCl$, erhält man durch Erhitzen von Cuprochlorid, $CuCl_2$, durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über stark erhitztes Kupfer und durch Behandlung von Cuprichlorid mit Reduktionsmitteln, z. B. Stannochlorid, $SnCl_2$, oder schwefliger Säure. Der Vorgang mit diesen beiden Reagentien wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$2CuCl_2 + SnCl_2 = 2CuCl + SnCl_4;$$

$$2CuCl_2 + SO_2 + 2H_2O = 2CuCl + H_2SO_4 + 2HCl.$$

Es ist eine in Wasser schwer lösliche weisse krystallinische Substanz. An der Luft wird es schnell grün infolge der Bildung eines basischen Chlorids, z. B. $2CuO.CuCl_2$ oder Cl—Cu—O—Cu—O—Cu—Cl. Es ist bei hoher Temperatur flüchtig und eine Bestimmung des spezifischen Gewichts des Dampfes ergab, wie oben erwähnt, ein der Formel Cu_2Cl_2 entsprechendes Resultat. Es absorbiert leicht Chlor und wirkt daher reduzierend. In Ammoniak löst es sich zu einer Verbindung von der Formel $CuCl.NH_3$ auf, die als Ammoniumchlorid bezeichnet werden kann, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Kupfer ersetzt ist.

Cuprichlorid, $CuCl_2$. — Diese Verbindung entsteht, wenn man Kupfer oder Cuprochlorid mit Chlor behandelt. Am einfachsten erhält man sie durch Lösen von Cuprihydroxyd oder Kupferkarbonat in Salzsäure. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich mit zwei Molekülen Krystallwasser aus, $CuCl_2 + 2H_2O$. Wenn die Krystalle erhitzt werden, so verlieren sie das Krystallwasser, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden. Nur wenn es sehr stark erhitzt wird, wird ein Teil des Chlors abgegeben und Cuprochlorid gebildet. Cuprichlorid verbindet sich mit Ammoniak zu der Verbindung $CuCl_2.6NH_3$, die sich in Wasser mit dunkelblauer Farbe löst. Wenn dieselbe erhitzt wird, so verliert

sie vier Moleküle Ammoniak und es entsteht die Verbindung $CuCl_2 . 2NH_3$. Dieselbe kann als Ammoniumchlorid betrachtet werden, in welchem zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Atom Kupfer ersetzt sind, wie es die Formel $\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\!\!>\!CuCl_2$ ausdrückt. Es gibt jedoch keinen experimentellen Beweis für diese Ansicht.

Cuprichlorid bildet wie Magnesiumchlorid und Aluminiumchlorid mit anderen Chloriden Doppelchloride, z. B. $CuCl_2 . 2NH_4Cl$ oder $(NH_4)_2CuCl_4$, $CuCl_2 . 2KCl$ oder K_2CuCl_4, u. s. w.

Cuprojodid, CuJ. — Wenn die Lösung eines Cuprisalzes mit Kaliumjodid behandelt wird, so entsteht Cuprojodid und freies Jod:

$$2CuSO_4 + 4KJ = 2K_2SO_4 + 2CuJ + J_2.$$

Wenn ein Reduktionsmittel zugesetzt wird, so entsteht kein freies Jod. In Gegenwart von Schwefeldioxyd verläuft. z. B. die Reaktion in folgender Weise:

$$2CuSO_4 + SO_2 + 2KJ + 2H_2O = K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + 2CuJ.$$

Das Cuprojodid bildet einen weissen Niederschlag. Cuprijodid ist nicht bekannt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Cyanide.

Cuprohydroxyd, Cu(OH). — Die einfache Verbindung von der angegebenen Formel ist nicht bekannt. Ein Derivat derselben von der Formel $Cu_8O_3(OH)_2$ oder $4Cu_2O . H_2O$ dagegen erhält man leicht, wenn man die Lösung eines Cuprosalzes mit Natriumhydroxyd versetzt. Wenn man dieses Hydroxyd gelinde erhitzt, so geht es in Cuprooxyd über.

Cuprooxyd, Kupferoxydul, Cu_2O kommt in der Natur als *Cuprit* oder *Rotkupfererz* vor. Man erhält es leicht durch Behandlung einer Lösung von Glykose oder Stärkezucker mit Kupfersulfat und Natriumhydroxyd. Wenn man die Lösung kocht, so wird das Kupfer in Form von Kupferoxydul ausgeschieden. Der Niederschlag hat anfangs eine gelbe Farbe, und man ver-

mutet, dass diese gelbe Verbindung das Hydroxyd ist, obgleich die Richtigkeit dieser Ansicht nicht experimentell nachgewiesen ist. Der gelbe Niederschlag verwandelt sich alsbald in das rote Oxyd. Kupferoxydul erleidet an der Luft keine Veränderung. In Salpetersäure und in Schwefelsäure löst es sich unter Bildung der Cuprisalze, und wenn die Säuren verdünnt sind, so wird Kupfer ausgeschieden:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O + Cu.$$

Cuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$, wird wie die Hydroxyde der meisten basenbildenden Elemente aus der Lösung eines Cuprisalzes durch ein lösliches Hydroxyd ausgeschieden. Es bildet einen voluminösen blauen Niederschlag. Wenn derselbe mit der Flüssigkeit erwärmt wird, so geht er durch Austritt von Wasser in eine schwarze Verbindung von der Formel

$$Cu(OH)_2 + 2CuO \text{ oder } HO{-}Cu{-}O{-}Cu{-}O{-}Cu{-}OH$$

über. Wenn diese Verbindung getrocknet und erhitzt wird, so verwandelt sie sich in das Oxyd CuO.

Cuprioxyd, Kupferoxyd, CuO, kommt in der Natur, z. B. am Lake Superior in den Vereinigten Staaten vor. Die natürliche Verbindung führt den Namen Schwarzkupfer. Künstlich erhält man es, indem man Kupfer an der Luft zur Rotglut erhitzt oder durch Erhitzen des Nitrats. Wenn es mit Reduktionsmitteln, z. B. Kohle oder Wasserstoff, behandelt wird, so gibt es seinen Sauerstoff sehr leicht ab. Es findet ausgedehnte Anwendung in der Analyse zur Ermittelung der Zusammensetzung organischer Substanzen. Wenn nämlich organische Verbindungen mit Kupferoxyd erhitzt werden, so wird der Kohlenstoff derselben zu Kohlendioxyd und der Wasserstoff zu Wasser oxydiert. Lässt man die Oxydationsprodukte durch Calciumchlorid und durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd gehen, so wird von dem ersteren das Wasser und von dem letzteren das Kohlendioxyd absorbiert. Das Gewicht der gebildeten und absorbierten Oxydationsprodukte

lässt sich dann leicht bestimmen. Cuprioxyd wird von Wasser in Gegenwart von Luft und einem Ammoniumsalz gelöst. Die Zusammensetzung der in dieser Lösung enthaltenen Verbindung ist nicht bekannt.

Andere Oxyde des Kupfers. — Das Kupfer bildet ausser dem Cuprooxyd und dem Cuprioxyd noch zwei andere Verbindungen mit Sauerstoff, das *Kupfersuboxyd*, Cu_4O, und das *Kupferperoxyd*, oder *Kupferdioxyd*, CuO_2. Das erstere erhält man durch Behandlung einer Lösung von Kupfersulfat mit Stannochlorid. Es geht durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in höhere Oxyde über. Das Peroxyd soll durch Einwirkung von Wasserstoffdioxyd auf Cuprihydroxyd entstehen.

Kupfersulfat, $CuSO_4$. — Dieses Salz wird im grossen dargestellt. Das krystallisierte Salz, der sogenannte *Kupfervitriol* oder blaue Vitriol hat die Zusammensetzung $CuSO_4 + 5H_2O$. Er kommt auch in der Natur vor, wo er durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Sulfid entsteht. Man erhält ihn durch Auflösen von Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure oder durch Behandlung von Cuprisulfid mit Schwefelsäure. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Metall ist bereits früher besprochen worden. Sie besteht im wesentlichen in der Bildung von Cuprisulfat, Schwefeldioxyd und Wasser, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Ob das Kupfer die Schwefelsäure direkt reduziert oder ob der von der Säure abgegebene Wasserstoff die Reduktion bewirkt, ist eine offene Frage. Es entstehen aber ausser den genannten noch andere Produkte. Zunächst wird eine braune Substanz von der Formel Cu_2S ausgeschieden. Dann entstehen Oxysulfide, und das Endprodukt einer Reihe von Umwandlungen ist eine schwarze, in Wasser unlösliche Verbindung Cu_2OS oder $CuO.CuS$. Unter manchen Bedingungen

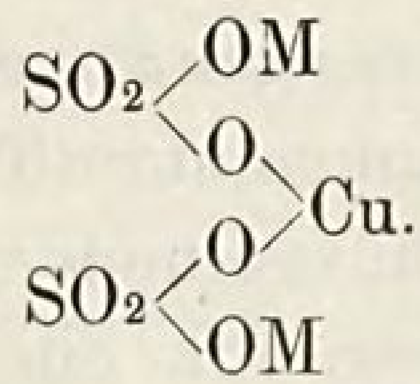
wird eine beträchtliche Menge des Kupfers durch die Schwefelsäure in Oxysulfide verwandelt. Kupfervitriol krystallisiert in grossen Krystallen des triklinen Systems. Wenn er auf 100^0 erhitzt wird, so gibt er vier Moleküle Wasser ab. Das letzte Molekül verliert er erst bei 200^0. Dies Verhalten macht es wahrscheinlich, dass das Salz die durch die Formel $CuSO_3(OH)_2$ oder $OS\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right> Cu \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$ ausgedrückte Konstitution besitzt. In dieser Beziehung würde es also mit dem Magnesiumsulfat übereinstimmen. Das vollkommen wasserfreie Salz ist ein Pulver von weisser Farbe, welches an der Luft Wasser anzieht und dadurch wieder blau wird. Es löst sich in 3 Teilen kalten und in 0.5 Teilen kochenden Wassers. Kupfersulfat mit sieben Molekülen Krystallwasser, $CuSO_4 + 7H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung aus, die ausser Kupfersulfat Eisen-, Zink- oder Magnesiumsulfat enthält, die alle mit sieben Molekülen Wasser krystallisieren. Diese Krystalle von Kupfersulfat sind mit den Sulfaten der anderen genannten Metalle isomorph. Diese Salze führen den Namen »Vitriole«, und die alten Bezeichnungen »grüner Vitriol«, »weisser Vitriol« und »blauer Vitriol« sind auch jetzt noch in Gebrauch. Es folgt hier eine Zusammenstellung der genannten Salze mit einigen anderen, die mit ihnen zusammen eine natürliche Gruppe bilden:

Zinksulfat (weisser Vitriol) . . .	$ZnSO_4 + 7H_2O$
Magnesiumsulfat	$MgSO_4 + 7H_2O$
Berylliumsulfat	$BeSO_4 + 7H_2O$
Ferrosulfat (grüner Vitriol) . . .	$FeSO_4 + 7H_2O$
Nickelsulfat	$NiSO_4 + 7H_2O$
Kobaltsulfat	$CoSO_4 + 7H_2O$
Kupfersulfat (blauer Vitriol) . .	$CuSO_4 + 7H_2O$
	$(CuSO_4 + 5H_2O)$.

Kupfersulfat findet ausgedehnte Anwendung zur Dar-

stellung blauer und grüner Farbstoffe, in der Galvanoplastik, zu galvanischen Elementen, zum Konservieren von Holz, u. s. w.

Kupfersulfat verbindet sich ähnlich wie die Sulfate von Magnesium und Aluminium mit anderen Sulfaten zu Doppelsalzen. Die Verbindungen mit Kaliumsulfat und mit Ammoniumsulfat haben die Formeln $K_2SO_4 . CuSO_4 + 6H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4 . CuSO_4 + 6H_2O$. Die Konstitution derselben wird wahrscheinlich durch die folgende allgemeine Formel ausgedrückt:



Wenn eine Lösung von Kupfersulfat mit Ammoniak behandelt wird, so entsteht zunächst ein Niederschlag eines basischen Salzes. Wenn mehr Ammoniak hinzugefügt wird, so löst sich derselbe wieder auf und es entsteht eine tiefblaue Lösung. Der Niederschlag ist ein basisches Kupfersulfat, die Lösung dagegen enthält eine Verbindung von Kupfersulfat, Ammoniak und Wasser von der Formel $CuSO_4 . 4NH_3 + H_2O$. Wenn dieses Salz erhitzt wird, so verliert es Wasser und Ammoniak, bis seine Zusammensetzung der Formel $CuSO_4 . 2NH_3$ entspricht. Diese Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung der Verbindung $CuCl_2 . 2NH_3$ und hat vielleicht auch eine ähnliche Konstitution wie diese, d. h. sie ist Ammoniumsulfat, in welchem zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Kupferatom ersetzt sind, wie es die Formel $SO_4 \langle {NH_3 \atop NH_3} \rangle Cu$ ausdrückt. Eine interessante, aber bis jetzt noch nicht erklärte Thatsache ist es, dass sich das wasserfreie Kupfersulfat mit fünf Molekülen Ammoniak verbindet, ebenso wie es sich mit fünf Molekülen Wasser verbindet, und dass in feuchter Luft die Ammoniakmoleküle

der Verbindung nach und nach durch Wasser ersetzt werden, so dass die folgende Reihe von Verbindungen entsteht:

$CuSO_4 . 5NH_3$;
$CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$;
$CuSO_4 . 3NH_3 . 2H_2O$;
$CuSO_4 . 2NH_3 . 3H_2O$;
$CuSO_4 . NH_3 . 4H_2O$;
$CuSO_4 . 5H_2O$.

Es scheint also, dass in diesen Verbindungen das Ammoniak eine ähnliche Rolle spielt wie das »Krystallwasser«. Dies spricht nicht zu Gunsten der oben angeführten Ansicht über die Konstitution des Cuprammoniumsulfats, nach welcher das Kupfer mit dem Stickstoff verbunden ist. Es gibt überhaupt keine befriedigende Theorie für die meisten Salze, welche Krystallwasser enthalten, ebensowenig für die meisten derjenigen Salze, welche Ammoniak enthalten. Die Fähigkeit, sich mit Ammoniak zu verbinden, ist unter den Metallsalzen sehr verbreitet, vielleicht ebenso wie die Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden. Einige Metalle, wie Kobalt und Platin, bilden eine grosse Anzahl komplexer Verbindungen mit Ammoniak und mit Ammoniumverbindungen.

Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2$, erhält man leicht durch Lösen von Kupfer in verdünnter Salpetersäure. Es ist leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus der Lösung bei niedriger Temperatur mit sechs, bei höherer Temperatur mit drei Molekülen Wasser aus. Es hat wie andere Kupfersalze eine blaue Farbe. Es verbindet sich mit Ammoniak und mit Ammoniumnitrat.

Kupferarsenit, $CuHAsO_3$, scheidet sich als grünlichgelber Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit einer ammoniakalischen Lösung von arseniger Säure versetzt. Diese Verbindung ist das sogenannte *Scheele'sche Grün*. Eine Verbindung von Kupferarsenit und Kupferacetat,

welche man durch Behandlung eines basischen Kupferacetats mit arseniger Säure erhält, ist unter dem Namen *Schweinfurter Grün* bekannt. Da diese Verbindungen giftig sind, finden sie jetzt keine so ausgedehnte Anwendung mehr wie früher.

Kupferkarbonate. — Versetzt man eine Lösung von Kupfersulfat mit einem löslichen Karbonat, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von der Zusammensetzung $Cu(OH)_2 . CuCO_3$ oder

$$\begin{array}{l} Cu\diagup^{OH} \\ \quad\diagdown O \diagdown \\ \qquad\qquad CO \\ \quad\diagup O \diagup \\ Cu\diagdown_{OH} \end{array}$$

Dasselbe ist ein basisches Karbonat. Der Malachit, ein Mineral von schöner grüner Farbe, hat dieselbe Zusammensetzung.

Kupfercyanide. — Beide Cyanide des Kupfers, das Cuprocyanid und Cupricyanid, sind bekannt. Während aber im allgemeinen die Cupriverbindungen die beständigeren sind, ist das Cupricyanid, wie das Cuprijodid, äusserst unbeständig. Es verwandelt sich sehr leicht in die Verbindung $CuCy_2 . 2CuCy$, ein Zwischenglied zwischen dem Cuprocyanid und dem Cupricyanid. Wenn diese Verbindung in Wasser suspendiert erhitzt wird, so verwandelt sie sich in das Cuprosalz. Die Cuproverbindung ist ganz beständig. Das Cyanid scheidet sich als gelber Niederschlag aus, wenn die Lösung eines Kupfersalzes mit Kaliumcyanid versetzt wird. Es verwandelt sich von selbst in die erwähnte Verbindung, welche eine grüne Farbe hat. Wird diese Verbindung erhitzt, so verwandelt sie sich in weisses Cuprocyanid, CuCN. Cuprocyanid ist in Wasser unlöslich. Wird zu der Lösung eines Kupfersalzes Kaliumcyanid im Ueberschuss hinzugefügt, so löst sich der Niederschlag infolge der Bildung von Doppelcyaniden wieder auf. Eins derselben hat die Zusammensetzung $KCN . CuCN$ oder $KCu(CN)_2$. Dasjenige, welches unter gewöhn-

lichen Umständen entsteht, hat die Zusammensetzung $3KCN.CuCN$ oder $K_3Cu(CN)_4$. Die Doppelcyanide haben in der Regel eine kompliziertere Zusammensetzung als die Doppelchloride, wie z. B. das bereits früher erwähnte Kaliumferrocyanid oder gelbe Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$.

Cuprosulfocyanat, $CuSCN$, und **Cuprisulfocyanat**, $Cu(SCN)_2$, stehen in einer ähnlichen Beziehung zu einander wie die beiden Cyanide. Aus einer konzentrierten Lösung eines Cuprisalzes wird durch Kaliumsulfocyanat das Cuprisulfocyanat als schwarzes Pulver gefällt. Wenn die Lösung verdünnt ist, so verwandelt sich das Cuprisalz in das Cuprosalz. In Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Schwefeldioxyd entsteht sofort das Cuprosalz. Dasselbe ist ein weisses unlösliches Pulver.

Cuprosulfid, Cu_2S. — Diese Verbindung kommt in der Natur als *Kupferglanz* vor. Sie bildet ferner einen Bestandteil des Kupferkieses, einer Verbindung von Cuprosulfid und Ferrisulfid, $Cu_2S.Fe_2S_3$ oder $CuFeS_2$. Man kann das Cuprosulfid durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel darstellen. Es hat eine grauschwarze Farbe. Es ist das beständigste der beiden Sulfide des Kupfers. Es gibt seinen Schwefel nicht ab, selbst wenn es in Wasserstoff erhitzt wird.

Cuprisulfid, CuS. — Dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung eines Cuprisalzes als schwarzer Niederschlag ausgeschieden. Es ist in Wasser etwas löslich. Wenn man daher einen Niederschlag von Cuprisulfid mit Wasser wäscht, so geht etwas von demselben in Lösung. Es verwandelt sich auch leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in das Sulfat und es wird daher ein Teil auf diese Weise gelöst, wenn nicht besondere Vorsichtsmassregeln angewandt werden. In Ammoniumsulfid ist es etwas löslich, dagegen unlöslich in Natriumsulfid. Die erwähnten Thatsachen sind für die Analyse von Kupferverbindungen wichtig. Wenn das

Cuprisulfid erhitzt wird, so verliert es die Hälfte seines Schwefels und verwandelt sich in Cuprosulfid.

Galvanoplastik. — Um einen Gegenstand mit Kupfer zu überziehen, wird derselbe in die Lösung eines Kupfersalzes eingetaucht und mit dem negativen Pol einer elektrischen Batterie verbunden. Wenn der Gegenstand nicht aus Metall besteht, so muss seine Oberfläche mit einer dünnen Graphitschicht überzogen werden, damit sie die Elektrizität leitet. Das Kupfersalz wird durch den elektrischen Strom zersetzt und das Kupfer scheidet sich auf dem Gegenstand aus. Alkalische Lösungen der Doppelcyanide sind für diesen Zweck am geeignetsten. Das Verfahren findet ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von *Stereotypplatten.* Man nimmt von dem Holzschnitt oder dem Schriftsatz, von welchem eine Stereotypplatte hergestellt werden soll, einen Abdruck von Guttapercha, überzieht diesen mit Graphit, legt ihn in das Kupferbad und verbindet ihn mit der Batterie. Die Kupferplatte, welche man so erhält, ist eine genaue Reproduktion des Holzschnittes oder des Schriftsatzes, von welchem der Guttaperchaabdruck genommen wurde.

Reaktionen, welche für die Analyse wichtig sind. — *Kalium-* oder *Natriumhydroxyd* erzeugt einen blauen Niederschlag, der beim Stehen oder Erwärmen schwarz wird (s. Cuprihydroxyd).

Ammoniak erzeugt zuerst einen grünlichen Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist. Mit Kupfersulfat z. B. findet die folgende Reaktion statt:

$$\begin{array}{l} SO_2{<}^{O}_{O}{>}Cu \\ \quad O \\ SO_2{<}^{O}_{O}{>}Cu \end{array} + 2NH_3 + 2H_2O = \begin{array}{l} Cu{<}^{OH}_{O} \\ \quad\quad {>}SO_2 \\ Cu{<}^{O}_{OH} \end{array} + (NH_4)_2SO_4.$$

Bei weiterer Einwirkung entsteht das Hydroxyd, und dieses löst sich unter Bildung von Cuprammoniumsulfat auf. Die Lösung hat eine dunkelblaue Farbe.

Kalium- oder *Natriumkarbonat* schlägt das unter Kupferkarbonat erwähnte basische Karbonat nieder. Die Verwandlung der Farbe von blau in grün, welche dieser Niederschlag erleidet, wird wahrscheinlich durch Austritt von Wasser verursacht.

Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6$, erzeugt einen rötlichbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanid, $Cu_2Fe(CN)_6$. Diese Verbindung wird durch ätzende Alkalien unter Bildung von Cuprihydroxyd und des entsprechenden Alkalisalzes, $Na_4Fe(CN)_6$ oder $K_4Fe(CN)_6$, zersetzt. Die Reaktionen mit Kaliumjodid, Kaliumcyanid und Kaliumsulfocyanat sind bereits erklärt worden.

Kupferverbindungen färben die Boraxperle oder Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme grünlichblau. In der Reduktionsflamme wird die Perle infolge der Reduktion des Oxyds zu metallischem Kupfer undurchsichtig und rot.

Silber, Ag (A.G. 107.66).

Allgemeines. — Das Silber ist in fast allen seinen Verbindungen einwertig. Es bildet jedoch drei Oxyde von den Formeln Ag_4O, Ag_2O und AgO. Die Verbindungen entsprechen in vielen Beziehungen den Cuproverbindungen. Es ist auch wie bei den Kupferverbindungen fraglich, ob die Molekulargewichte den einfachen Formeln $AgCl$, $AgBr$, $AgNO_3$, u. s. w. oder den doppelten Formeln Ag_2Cl_2, Ag_2Br_2, $Ag_2(NO_3)_2$ u. s. w. entsprechen. Da wir gegenwärtig nicht imstande sind, diese Frage zu entscheiden, so werden wir die einfacheren Formeln benutzen.

Vorkommen des Silbers. — Silber kommt in der Natur gediegen vor, hauptsächlich aber in Verbindung mit anderen Elementen, namentlich mit Schwefel. Das wichtigste Silbererz ist das Sulfid, Ag_2S, welches mit den Sulfiden von Blei, Kupfer, Arsen, Antimon u. s. w. verbunden vorkommt.

Auch das Chlorid, das Bromid und das Jodid kommen vor, aber in geringerer Menge als das Sulfid. Kleine Mengen Silbersulfid kommen fast in jedem Bleiglanz (Bleisulfid) vor.

Metallurgie des Silbers. — Sehr viel Silber wird aus Bleiglanz, PbS, gewonnen. Dieses Mineral wird einer geeigneten Behandlung unterworfen, durch welche das Blei vom Schwefel getrennt wird (s. Blei). Zugleich wird auch das Silber vom Schwefel getrennt. Dasselbe ist aber in einer grossen Menge Blei gelöst, und es handelt sich nun darum, die geringe Menge Silber von der grossen Menge Blei zu trennen. Zu diesem Zweck schmilzt man das silberhaltige Blei und lässt es erkalten, bis sich Krystalle bilden. Dieselben bestehen aus fast reinem Blei. Man entfernt dieselben vermittelst eines siebartigen Löffels und lässt das geschmolzene Metall weiter erkalten, bis sich wieder Krystalle gebildet haben, die in derselben Weise entfernt werden. Durch eine wiederholte Anwendung dieses Verfahrens erhält man schliesslich ein Produkt, welches einen viel höheren Silbergehalt hat als das ursprüngliche Blei. Dieses Blei von hohem Silbergehalt wird unter Luftzutritt erhitzt, wodurch das Blei oxydiert wird, während das Silber unverändert bleibt. Dies ist das sogenannte *Pattinson'sche Verfahren* der Silbergewinnung.

Eine andere Methode der Bleientsilberung, die jetzt ausgedehnte Anwendung findet, besteht darin, dass man die geschmolzene Legierung mit einer geringen Menge Zink behandelt. Das Zink nimmt sämtliches Silber auf. Die auf der Oberfläche des Bleis schwimmende Silberlegierung wird abgeschöpft und mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wodurch das Zink oxydiert wird, während das Silber unverändert bleibt.

Manche Silbererze werden nach einem anderen Verfahren, dem sogenannten *Amalgamationsverfahren*, behandelt. Die

Erze werden mit Kochsalz gemischt und geröstet, wodurch das Silber in das Chlorid verwandelt wird. Dieses wird dann durch Eisen und Wasser reduziert:

$$2AgCl + Fe = FeCl_2 + 2Ag.$$

Sodann wird das Gemisch mit Quecksilber behandelt. Dasselbe bildet mit dem Silber ein Amalgam, während sich die übrigen Metalle, welche in dem Gemisch enthalten sind, nicht mit dem Quecksilber verbinden. Das Amalgam lässt sich ohne grosse Schwierigkeit von der übrigen Masse trennen. Wenn dasselbe auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so destilliert das Quecksilber über, während das Silber zurückbleibt.

Nach dem sogenannten amerikanischen Verfahren werden die fein gemahlenen Erze mit Kochsalz und geröstetem Kupferkies vermischt und zu diesem Gemisch wird nach und nach Quecksilber hinzugefügt. Auf diese Weise wird das Silber langsam in Silberamalgam verwandelt. Folgendes ist die Erklärung des Verfahrens. Der geröstete Kupferkies besteht hauptsächlich aus Kupfersulfat. Dieses setzt sich mit dem Natriumchlorid zu Cuprichlorid und Natriumsulfat um. Das Cuprichlorid wirkt in folgender Weise auf das Silbersulfid ein:

$$2CuCl_2 + Ag_2S = Cu_2Cl_2 + 2AgCl + S.$$

Durch die Einwirkung des so gebildeten Cuprochlorids auf den Rest des Silbersulfids entsteht Silberchlorid und Cuprosulfid:

$$Cu_2Cl_2 + Ag_2S = Cu_2S + 2AgCl.$$

Das Silberchlorid löst sich im Natriumchlorid und wird dann durch das Quecksilber reduziert und in Amalgam verwandelt.

Das Silber des Handels ist nicht rein. Um es zu reinigen, löst man es in Salpetersäure, fällt es mit Salzsäure, filtriert das Chlorid ab, wäscht es gründlich und reduziert es entweder, indem man es mit Natriumkarbonat zusammenschmilzt, oder indem man es mit etwas verdünnter Salzsäure

übergiesst und es mit einem Stück Zink berührt. Im ersteren Falle findet die folgende Reaktion statt:

$$2AgCl + Na_2CO_3 = 2Ag + CO_2 + O + 2NaCl,$$

im letzteren Falle die folgende:

$$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag.$$

Eigenschaften. — Silber ist ein weisses Metall von starkem Glanz. Sein spezifisches Gewicht ist 10.5. Von Luft, Sauerstoff und Wasser wird es nicht angegriffen. Es schmilzt bei einer etwas niedrigeren Temperatur als Kupfer und Gold. Sein Schmelzpunkt ist ungefähr 1000°. Bei der Temperatur des Knallgasgebläses destilliert es über. Das Silber, welches Stas bei seinen Untersuchungen über die Atomgewichte benutzte, war in dieser Weise gereinigt. Es ist härter als Gold und weicher als Kupfer und seine Härte wird durch einen Zusatz von etwas Kupfer bedeutend erhöht. Es verbindet sich sehr leicht mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod. Silberne Gegenstände, die man bei sich trägt, können durch geringe Mengen von Schwefelverbindungen, die in den Ausdünstungen des Körpers enthalten sind, schwarz werden, und das Schwarzwerden silberner Löffel, welche mit Eiweiss in Berührung kommen, wird durch den Schwefelgehalt dieser Substanz verursacht. Wenn Silber an der Luft geschmolzen wird, so absorbiert es das Zwanzigfache seines Volums Sauerstoff. Derselbe wird während des Erstarrens wieder abgegeben, wodurch auf der Oberfläche unregelmässige Erhöhungen hervortreten und zuweilen kleine Teilchen Silber umhergeschleudert werden. Die Erscheinung wird als »Spratzen« bezeichnet.

Das Silber wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Ozon in das Peroxyd, AgO, verwandelt. Wenn das Metall mit Salzsäure behandelt wird, so bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht von Chlorid, durch die ein weiteres Fortschreiten der Einwirkung verhindert wird. Es löst sich leicht

in konzentrierter Schwefelsäure und in verdünnter Salpetersäure. In beiden Fällen entstehen Reduktionsprodukte der Säuren, wie beim Lösen von Kupfer. Silber wird leicht von Kaliumcyanidlösung gelöst. Daher benutzt man diese Lösung, um Silberflecke zu entfernen. Von den ätzenden Alkalien und von Kaliumnitrat wird es nicht angegriffen, während Platin von denselben angegriffen wird. Man benutzt daher zum Schmelzen dieser Substanzen oder zum Eindampfen ihrer Lösungen silberne Gefässe.

Silberlegierungen. — Silbermünzen und Silbergeschirr werden aus einer Legierung von Silber mit Kupfer verfertigt, weil das reine Silber für diesen Gebrauch zu weich ist. Die Legierung enthält gewöhnlich 7.5 bis 10 Prozent Silber. Dieselbe ist härter als reines Silber und auch in höherem Grade politurfähig als dieses. Silberamalgam ist eine Legierung von Silber und Quecksilber, die sich leicht durch direkte Vereinigung der beiden Metalle bildet.

Silbersubchlorid, Argentochlorid, Ag_2Cl oder Ag_4Cl_3, erhält man durch Behandlung von Silbersuboxyd mit Salzsäure. Vielleicht entsteht es auch, wenn Silberchlorid, $AgCl$, dem Licht ausgesetzt wird.

Silberchlorid, Argentichlorid, $AgCl$, ist wegen seiner Anwendung in der Photographie und in der chemischen Analyse wichtig. Es kommt in Mexiko und in den Vereinigten Staaten vor. Man erhält es leicht als weissen Niederschlag, wenn man die Lösung eines Silbersalzes, z. B. des Nitrats, mit Salzsäure versetzt. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser dient es zur Entdeckung des Silbers und des Chlors. Dem Licht ausgesetzt wird es zuerst violett und dann schwarz. Ob diese Veränderung der Farbe durch die Bildung von Argentochlorid oder von metallischem Silber verursacht wird, ist nicht bekannt. Silberchlorid ist in konzentrierter Salzsäure etwas löslich und aus dieser Lösung krystallisiert es

in Oktaëdern aus. In einer wässerigen Ammoniaklösung löst es sich sehr leicht unter Bildung einer Verbindung des Chlorids mit Ammoniak, deren Zusammensetzung jedoch nicht bekannt ist. Konzentrierte Lösungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid lösen das Silberchlorid leicht unter Bildung von Doppelchloriden auf. Auch Kaliumcyanid bildet mit ihm ein leicht lösliches Doppelsalz. Die trockene Verbindung absorbiert Ammoniakgas unter Bildung einer Verbindung von der Formel $2AgCl.3NH_3$. Wird dieselbe gelinde erwärmt, so gibt sie das Ammoniak ab.

Silberbromid, AgBr, und **Silberjodid**, AgJ, haben grosse Aehnlichkeit mit dem Chlorid. Beide kommen in der Natur vor und beide werden aus Silbersalzlösungen durch die entsprechenden Wasserstoffsäuren ausgeschieden. Das Bromid ist in Ammoniak weniger leicht löslich als das Chlorid, und das Jodid ist fast unlöslich. Das Bromid entsteht, wenn man das Chlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure behandelt, und das Jodid entsteht sowohl aus dem Chlorid, als auch aus dem Bromid, wenn man diese bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Bei höherer Temperatur dagegen werden das Bromid und das Jodid durch Chlorwasserstoffsäure in das Chlorid verwandelt. Silber löst sich in konzentrierter Jodwasserstoffsäure und aus der Lösung scheidet sich ein Salz von der Formel AgJ + HJ oder $HAgJ_2$ ab. Dieses Salz ist wahrscheinlich ein Derivat der Säure H_2J_2, von der sich auch das Doppelsalz KJ . AgJ oder $KAgJ_2$ ableitet. Silberbromid ist bei niedriger Temperatur weiss, es wird aber leicht gelb, und dem Licht ausgesetzt wird es dunkler, aber nicht so schnell wie das Chlorid. Das Jodid ist gelb und verändert seine Farbe am Licht nur sehr langsam. Das Chlorid und das Jodid existieren in verschiedenen Modifikationen, die sich in ihrem Verhalten gegen das Licht und in ihrer Löslichkeit

von einander unterscheiden. Wahrscheinlich ist die Verschiedenheit durch verschiedene Konstitution des Moleküls bedingt. Es ist nicht undenkbar, dass verschiedene Modifikationen existieren, die den Formeln $AgCl$, AgJ, Ag_2Cl_2, Ag_2J_2, Ag_3Cl_3, Ag_3J_3, u. s. w. entsprechen. Ein sorgfältiges Studium des Einflusses des Lichts auf die verschiedenen Modifikationen führt vielleicht zu interessanten Resultaten, die es vielleicht ermöglichen, auf die Zusammensetzung der Moleküle zu schliessen.

Anwendung des Silberchlorids, Silberbromids und Silberjodids in der Photographie. — Die Photographie beruht auf den Veränderungen, die gewisse Verbindungen, namentlich Silbersalze, erleiden, wenn sie dem Licht ausgesetzt werden. Silberjodid eignet sich für die meisten Zwecke am besten. Das Salz wird durch das Licht in einer eigentümlichen Weise verändert, so dass, wenn es mit gewissen Substanzen, z. B. Ferrosulfat, Pyrogallussäure, behandelt wird, an den belichteten Stellen der Platte fein verteiltes Silber ausgeschieden wird. Eine Glasplatte wird im Dunkeln mit einer dünnen Schicht eines Silbersalzes überzogen. Die Platte wird dann in der Camera der Wirkung des von dem betreffenden Gegenstand reflektierten Lichtes ausgesetzt. Je nach der Helligkeit des von den verschiedenen Teilen des Gegenstandes ausgehenden Lichts findet die Veränderung des Silbersalzes in grösserem oder geringerem Grade statt. Wird dann die Platte mit einer der genannten Substanzen, einem sogenannten Entwickelungsmittel, behandelt, so entsteht auf der Platte ein vollkommenes Bild des Gegenstandes. Allein nachdem die Entwickelung des Bildes vollendet ist, enthält die Platte noch unverändertes Silbersalz, und wenn dieses jetzt dem Licht ausgesetzt würde, so würde es eine Veränderung erleiden und das Bild würde verwischt werden. Um dieses Salz zu entfernen, wird die Platte mit einer Lösung von Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, gewaschen. Das Silbersalz

löst sich infolge der Bildung von Doppelsalzen von den Formeln $2Na_2S_2O_3 . Ag_2S_2O_3$ und $AgNaS_2O_3$ auf, von denen das erstere in Wasser löslich ist.

Silberoxyd, Ag_2O. — Die wichtigste Verbindung des Silbers mit Sauerstoff ist das Oxyd Ag_2O, in welchem das Silber wie in den Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod einwertig ist. Es entsteht durch Einwirkung löslicher Hydroxyde auf die Lösung eines Silbersalzes, sowie durch Einwirkung konzentrierter Lösungen der ätzenden Alkalien auf Silberchlorid. Durch Wärme und Reduktionsmittel wird es leicht zersetzt.

Andere Oxyde des Silbers. — Ausser dem gewöhnlichen Oxyd bildet das Silber ein dem Kupferoxyd, Cu_4O, entsprechendes Suboxyd, Ag_4O, und ein Peroxyd von der Formel AgO (oder Ag_4O_3), welches vielleicht dem Cuprioxyd analog zusammengesetzt ist.

Silbersulfide. — Silber kommt, wie bereits erwähnt wurde, in der Natur hauptsächlich in Form von Silberglanz, Ag_2S, vor, der in vielen Mineralien mit anderen Sulfiden verbunden ist. Beispiele solcher Doppelsulfide sind die Mineralien Stromeyerit oder Kupfersilberglanz, $Cu_2S . Ag_2S$, und Pyrargyrit oder Rotgiltigerz, $3Ag_2S . Sb_2S_3$.

Silbernitrat, $AgNO_3$. — Dieses Salz erhält man, indem man Silber oder Silberoxyd in Salpetersäure löst, zur Trockne eindampft und den Rückstand zum Schmelzen erhitzt. Es krystallisiert in farblosen rhombischen Tafeln. Das Licht übt keine Wirkung auf das Salz aus, dagegen wird es durch organische Substanzen zu metallischem Silber reduziert. Daher erzeugt die Lösung auf der Haut und auf den Kleidern schwarze Flecken. Da es leicht schmelzbar ist, wird es vielfach in cylindrische Formen gegossen und kommt in Form von Stäbchen unter dem Namen *Höllenstein* in den

Handel. Es findet in der Medizin als Aetzmittel Anwendung. Auch ist es ein Bestandteil von sogenannter unauslöschlicher Tinte. Das trockene Nitrat absorbiert Ammoniak und bildet die Verbindung $AgNO_3 + 3NH_3$. In konzentrierter Lösung bildet sich die Verbindung $AgNO_3 + 2NH_3$.

Silbercyanid, AgCN, entsteht als käsiger Niederschlag, wenn eine Lösung von Blausäure zu der Lösung eines Silbersalzes hinzugefügt wird. Es ändert am Licht seine Farbe nicht, ist löslich in Ammoniak, aber nicht in Salpetersäure. Es bildet mit den Cyaniden anderer Metalle leicht Doppelcyanide, von denen Kaliumsilbercyanid, $KAg(CN)_2$ oder KCN . AgCN erwähnt werden mag.

Silbersulfocyanat, AgSCN, hat grosse Aehnlichkeit mit dem Cyanid und entsteht, wenn man Lösungen von Silbernitrat und Kalium- oder Ammoniumsulfocyanat zusammengiesst. Es ist in einem Ueberschuss der löslichen Sulfocyanate löslich. Dabei entstehen Doppelsalze ähnlich wie die Doppelcyanide.

Borate des Silbers. — Wenn kalte konzentrierte Lösungen von Natriummetaborat, $NaBO_2$, und Silbernitrat, miteinander vermischt werden, so entsteht ein Niederschlag von Silbermetaborat, $AgBO_2$, der etwas Silberoxyd enthält. Wenn verdünnte Lösungen der beiden Verbindungen vermischt werden, so entsteht ein Niederschlag von Silberoxyd. Auch das Silbermetaborat wird durch Wasser in Borsäure und Silberoxyd zerlegt, und wenn die Lösung, in welcher der Niederschlag suspendiert ist, gekocht wird, so findet dieselbe Zersetzung statt. Wenn ferner kalte konzentrierte Lösungen von Silbernitrat und Borax gemischt werden, so entsteht ein Niederschlag von Silberoctoborat, $Ag_6B_8O_{15}$, der mit etwas Silberoxyd vermischt ist. Wenn die Lösung gekocht wird, so zerfällt das Silbersalz in Borsäure und Silberoxyd. Wenn

heisse Lösungen von Borax und Silbernitrat vermischt werden, so besteht der Niederschlag aus Silbermetaborat.

Reaktionen, die für die chemische Analyse wichtig sind. — *Salzsäure* fällt aus Lösungen von Silbersalzen, z. B. Silbernitrat, unlösliches Silberchlorid.

Lösliche Hydroxyde fällen Silberoxyd, nicht das Hydroxyd. Ammoniak löst den Niederschlag infolge der Bildung einer Verbindung des Oxyds mit Ammoniak von der Formel $Ag_2O.2NH_3$. Im trockenen Zustand ist dieses Salz, das sogenannte Knallsilber, sehr explosiv.

Lösliche Karbonate fällen gelblichweisses Silberkarbonat, Ag_2CO_3.

Ammoniumkarbonat erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Natriumphosphat, HNa_2PO_4, erzeugt einen Niederschlag des neutralen Salzes Ag_3PO_4. Dasselbe hat eine gelbe Farbe.

Ferrocyankalium, $K_3Fe(CN)_6$, bildet das entsprechende Silbersalz, welches eine rötlichbraune Farbe hat.

Kaliumchromat oder *Kaliumdichromat* erzeugt einen braunroten Niederschlag von Silberchromat.

Gold, Au (A.G. 196.7).

Allgemeines. — Das Gold bildet zwei Reihen von Verbindungen. In den einen ist es einwertig, in den anderen dreiwertig. In dieser Hinsicht unterscheidet es sich von den anderen Gliedern der Gruppe. Beispiele von Verbindungen aus jeder der beiden Reihen sind die folgenden:

$AuCl$	$AuCl_3$
$AuBr$	$AuBr_3$
Au_2O	Au_2O_3.

Die Verbindungen der ersten Reihe heissen *Auroverbindungen*, die der zweiten *Auriverbindungen*. Der basische Charakter des Goldes ist sehr schwach, so dass Salze der

gewöhnlichen Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure, u. s. w. nicht bekannt sind. Andererseits haben das höhere Oxyd und Hydroxyd, $Au(OH)_3$, saure Eigenschaften und bilden Salze von ähnlicher Zusammensetzung wie die Metaaluminate, $MAlO_2$, und die Metaborate, MBO_2. Es sind dies die *Aurate*, z. B. Kaliumaurat $KAuO_2$. Auch das Chlorid verbindet sich leicht mit Kaliumchlorid und mit Natriumchlorid zu *Chlorauraten*, $KAuCl_4$ und $NaAuCl_4$, die den Auraten vollkommen analog zusammengesetzt sind. Das Chlorid und das Bromid verbinden sich ferner leicht mit Chlorwasserstoff, beziehungsweise Bromwasserstoff zu den krystallisierten Verbindungen $HAuCl_4 + 4H_2O$ und $HAuBr_4 + 5H_2O$. Diese Verbindungen sind offenbar die Säuren, von denen sich die Chloraurate und die Bromaurate ableiten.

Ausser den Verbindungen, in denen das Gold einwertig, und denjenigen, in denen es dreiwertig ist, gibt es auch einige Verbindungen, in denen es zweiwertig ist, z. B. das Chlorid $AuCl_2$ und das Bromid $AuBr_2$.

Vorkommen des Goldes. — Gold findet sich in der Natur im allgemeinen im gediegenen Zustand, was ohne Zweifel seinen Grund in der chemischen Inaktivität des Elementes hat. Das natürliche Gold ist niemals rein, sondern es enthält Silber, zuweilen auch Eisen, Kupfer und andere Metalle. Auch in Verbindung mit Tellur kommt es vor. Es bildet mit demselben die Verbindungen $AuTe_2$ und $(AuAg)_2Te_3$. Gold kommt häufig in Quarz oder in Quarzsand vor. In grösseren Mengen findet sich das Gold in Kalifornien und einigen anderen westlichen Staaten von Nordamerika, in Australien, Ungarn, Sibirien und Afrika.

Metallurgie des Goldes. — Vom chemischen Standpunkt aus betrachtet ist die Metallurgie des Goldes sehr einfach. Es gibt zwei Arten der Goldgewinnung, die als *placer mining* und *vein mining* bezeichnet werden, je nachdem das Gold aus Ablagerungen goldführenden Sandes *(placers)* oder

aus goldführenden Quarzadern *(veins)* gewonnen wird. Um aus goldführendem Sand das Gold zu gewinnen, wird derselbe mit Wasser gewaschen, welches die leichteren Teilchen fortführt, während das Gold mit anderen schweren Substanzen gemischt zurückbleibt. Dieses Gemenge wird dann mit Quecksilber behandelt, welches mit dem Gold ebenso wie mit dem Silber ein Amalgam bildet. Dieses Amalgam wird dann in einer geeigneten Retorte erhitzt, um das Quecksilber vom Gold abzudestillieren. Wenn Silber gegenwärtig ist, was häufig der Fall ist, so wird dasselbe zugleich mit dem Gold gewonnen. Die goldführenden Quarze, welche aus Adern gewonnen werden, werden gemahlen und dann ebenfalls mit Quecksilber behandelt. Die sogenannte hydraulische Goldgewinnung *(hydraulic mining)* ist eine Abänderung der ersten der beiden genannten Gewinnungsmethoden. Sie besteht darin, dass man Wasser unter Druck gegen die Abhänge der Berge spritzt, in denen das Gold lose mit Sand und Erde gemischt vorkommt. Die leichteren Substanzen werden durch das Wasser fortgeführt, während das Gold in sogenannten Schleussen *(sluices)*, d. h. einer Reihe von Holztrögen zurückgehalten wird.

Das so gewonnene Gold ist nicht rein. Um es von Silber zu trennen, löst man es in Königswasser, dampft die Lösung ein, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt mit Wasser, filtriert und schlägt aus dem Filtrat das Gold durch ein Reduktionsmittel nieder. Wenn Eisenvitriol benutzt wird, so findet die folgende Reduktion statt:

$$3FeSO_4 + AuCl_3 = Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + Au.$$

Ein anderes Verfahren, durch welches sich das Silber aus einer Legierung mit Gold entfernen lässt, besteht darin, dass man das Metall mit Salpetersäure oder mit kochender konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Das Silber wird gelöst, dagegen das Gold nicht. Dies Verfahren ist aber nur anwendbar, wenn der Goldgehalt der Legierung weniger als

25 Prozent beträgt. Wenn der Goldgehalt höher ist, so wird die Legierung mit soviel Silber zusammengeschmolzen, dass der Goldgehalt der richtige wird. Dies ist die sogenannte *Quartation* oder *Scheidung durch die Quart.*

Eigenschaften. — Gold ist ein gelbes Metall mit starkem Glanz. Es ist noch weicher als Silber und ausserordentlich dehnbar. Es ist möglich, Blättchen zu schlagen, die eine Dicke von nur 0.000002 mm haben. Diese Blättchen sind durchscheinend und das durchgelassene Licht ist grün. Das spezifische Gewicht des Goldes ist 19.3 und sein Schmelzpunkt (ungefähr 1200°) liegt höher als der des Kupfers. Es krystallisiert im regulären System. Gold verbindet sich direkt mit Chlor, dagegen nicht mit Sauerstoff. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nicht auf es ein, dagegen löst es sich in Königswasser zum Chlorid, $AuCl_3$, auf. Geschmolzene ätzende Alkalien, sowie die Nitrate der Alkalimetalle wirken auf Gold ein, wahrscheinlich infolge des Bestrebens, Aurate zu bilden.

Goldlegierungen. — Die wichtigste Legierung des Goldes ist die mit Kupfer. Die deutschen Goldmünzen enthalten 10 Teile Kupfer auf 90 Teile Gold. Der Gehalt der zu Schmucksachen verarbeiteten Goldlegierungen wird häufig noch statt in Tausendteilen in Karat angegeben. Reines Gold ist 24-karätiges Gold; 20-karätiges Gold enthält 20 Teile Gold und 4 Teile Kupfer, 18-karätiges Gold enthält 18 Teile Gold und 6 Teile Kupfer, u. s. w. Kupfer erteilt dem Gold eine rötliche Farbe und macht es härter und leichter schmelzbar. Gold wird auch mit Silber legiert, und die Legierung mit Quecksilber findet bei der Goldgewinnung ausgedehnte Anwendung.

Goldchloride. — Wenn Gold in Königswasser gelöst wird, so wird es in *Aurichlorid* oder *Goldtrichlorid*, $AuCl_3$, verwandelt, und wenn diese Lösung verdampft wird, so zer-

fällt ein Teil des Chlorids in *Aurochlorid* oder *Goldmonochlorid*, AuCl, und Chlor. Wenn Gold mit trockenem Chlor behandelt wird, so entsteht das Dichlorid, $AuCl_2$. Wenn dasselbe mit Wasser behandelt wird, so zerfällt es in Aurichlorid und Aurochlorid, und bei weiterer Behandlung mit Wasser zerfällt das letztere in Aurichlorid und Gold. Wenn man die Lösung abfiltriert und zur Trockne eindampft, so erhält man wasserfreies Aurichlorid. Es kann auch in Krystallen von der Zusammensetzung $AuCl_3 + 2H_2O$ erhalten werden. Wenn wasserfreies Aurichlorid auf 185° erhitzt wird, so gibt es Chlor ab und verwandelt sich in Aurochlorid, AuCl. Dieses liefert, wie bereits gesagt wurde, mit Wasser behandelt Aurichlorid und Gold. Eine Lösung von Stannochlorid erzeugt in der Lösung von Aurichlorid einen purpurroten Niederschlag, den sogenannten *Cassius'schen Goldpurpur*, dessen Zusammensetzung noch nicht genau ermittelt ist.

Aurichlorwasserstoff und seine Salze. — Wenn eine Lösung von Gold in Königswasser, die einen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthält, eingedampft wird, so krystallisiert eine Verbindung von der Formel $HAuCl_4 + 4H_2O$ oder $AuCl_3 . HCl + 4H_2O$ aus. Dies ist Aurichlorwasserstoff. Derselbe gehört zu derselben Klasse wie der Kieselfluorwasserstoff und die Chlorsäuren, von denen sich die Doppelchloride von Magnesium, Aluminium, Kupfer, u. s. w. ableiten. Demgemäss muss seine Konstitution durch die Formel

$$Au\begin{cases}Cl\\Cl\\(Cl_2)H\end{cases}$$

ausgedrückt werden, ebenso wie die Säure, von welcher sich Kaliumchloraluminat ableitet durch die Formel

$$Al\begin{cases}Cl\\Cl\\(Cl_2)H\end{cases}$$

ausgedrückt werden muss. Das Kaliumsalz $KAuCl_4$, erhält man durch Vermischen der Lösungen von Aurichlorid und Kaliumchlorid.

Auricyanwasserstoff, $HAu(CN)_4$, ist dem Aurichlorwasserstoff vollkommen analog zusammengesetzt. Um ihn darzustellen, verwandelt man das Kaliumsalz $KAu(CN)_4$ durch Behandlung mit Silbernitrat in das Silbersalz und zersetzt dieses mit Salzsäure. Das Kaliumsalz erhält man durch Vermischen der Lösungen von Aurichlorid und Kaliumcyanid. Die Salze eines Aurocyanwasserstoffs sind ebenfalls bekannt.

Aurihydroxyd, Goldtrihydroxyd, $Au(OH)_3$. — Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Lösung von Aurichlorid mit einem Ueberschuss von Magnesia oder Natriumhydroxyd und dann mit Natriumsulfat behandelt. Es ist ein gelbes oder braunes Pulver. Dem Licht ausgesetzt zerfällt es unter Entwickelung von Sauerstoff. Auf 100° erhitzt geht es in *Aurioxyd* oder *Goldtrioxyd*, Au_2O_3, über. Wird dieses stärker erhitzt, so verliert es seinen sämtlichen Sauerstoff. *Aurooxyd* oder *Goldmonoxyd*, Au_2O entsteht durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Aurochlorid. Es wird durch Wärme leicht in Gold und Sauerstoff zerlegt.

Aurihydroxyd löst sich ebenso wie Aluminiumhydroxyd in den löslichen Hydroxyden, und aus diesen Lösungen erhält man die als *Aurate* bezeichneten Salze. Sie sind den Metaaluminaten entsprechend zusammengesetzt. Kaliumaurat hat z. B. die Zusammensetzung $KAuO_2$. Die Analogie zwischen einigen Aluminiumverbindungen und Goldverbindungen erkennt man aus folgender Zusammenstellung:

Al_2O_3	Au_2O_3
$Al(OH)_3$	$Au(OH)_3$
$Al\begin{cases}O\\OK\end{cases}$	$Au\begin{cases}O\\OK\end{cases}$
$AlCl_3$	$AuCl_3$
$Al\begin{cases}Cl\\Cl\\(Cl_2)K\end{cases}$	$Au\begin{cases}Cl\\Cl\\(Cl_2)K.\end{cases}$

NEUNUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie II, Gruppe B: Zink. Kadmium. Quecksilber.

Allgemeines. — Die beiden ersten Glieder dieser Gruppe haben grosse Aehnlichkeit mit Magnesium, während das Quecksilber mit den beiden ersten Gliedern der Kupfergruppe eine gewisse Aehnlichkeit hat. Ebenso wie das Gold in der Kupfergruppe mehr verschiedenartige Verbindungen bildet, als die ersten Glieder der Gruppe, so bildet auch das Quecksilber mehr verschiedenartige Verbindungen, als die übrigen Glieder der Gruppe, zu welcher es gehört. Zink und Kadmium bilden wie das Magnesium nur eine Klasse von Verbindungen, und in diesen sind sie zweiwertig. Die allgemeinen Formeln einiger ihrer wichtigeren Verbindungen sind:

$$MCl_2,\ M(OH)_2,\ MO,\ MSO_4,\ MCO_3,\ MS.$$

Quecksilber dagegen bildet zwei Reihen von Verbindungen, die sogenannten *Merkuroverbindungen* und die *Merkuriverbindungen*, die den beiden Reihen der Kupfersalze entsprechen. Beim Quecksilber tritt die Fähigkeit, Verbindungen von beiden Gruppen zu bilden stärker hervor, als beim Kupfer. Beispiele von solchen Verbindungen sind die folgenden:

Merkuroverbindungen.	Merkuriverbindungen.
$HgCl$	$HgCl_2$
HgJ	HgJ_2
Hg_2O	HgO
$HgNO_3$	$Hg(NO_3)_2$ u. s. w.

Ebenso wie das erste Glied der Gruppe A, Familie II, Beryllium, in seinem Hydroxyd einen schwach sauren Charakter zeigt, die übrigen Glieder der Gruppe dagegen nicht, so ist auch das erste Glied der Gruppe B, Familie II, Zink, säurebildend, die übrigen Glieder der Gruppe dagegen nicht. Berylliumhydroxyd und Zinkhydroxyd lösen sich in den ätzenden Alkalien zu Beryllaten und Zinkaten, während die Hydroxyde aller übrigen Glieder der beiden Gruppen dieser Familie in ätzenden Alkalien unlöslich sind.

Zink, Zn (A.G. 65.1).

Allgemeines. — Zink zeigt in fast allen seinen Verbindungen grosse Aehnlichkeit mit dem Magnesium. Es ist in allen seinen Verbindungen zweiwertig.

Vorkommen des Zinks. — Das Zink findet sich in der Natur hauptsächlich als Karbonat oder Galmei, $ZnCO_3$, als Sulfid oder Zinkblende, ZnS, und als Silikat, Zn_2SiO_4. Andere natürliche Verbindungen des Zinks sind der Gahnit, $Zn(AlO_2)_2$, und der Franklinit, eine Verbindung von $Zn(FeO_2)_2$ mit $Fe(FeO_2)_2$.

Metallurgie des Zinks. — Die Metallurgie des Zinks ist viel einfacher, als die des Magnesiums, weil die Erze leicht durch Rösten in das Oxyd verwandelt werden und das Oxyd leicht durch Erhitzen mit Kohle reduziert wird. Da das Metall flüchtig ist, so müssen die Gefässe, in denen die Reduktion bewirkt wird, so beschaffen sein, dass sie die Verdichtung der Dämpfe befördern. Die Gefässe, in denen die Reduktion vorgenommen wird, sind entweder thönerne Muffeln oder Röhren, die an dem einen Ende offen und mit eisernen Vorlagen verbunden sind. Zuerst wird der Zinkdampf ähnlich wie der Schwefeldampf zu einem feinen Staub verdichtet. Derselbe wird unter dem Namen *Zinkstaub* in den Handel gebracht. Er enthält immer Zinkoxyd. Später ver-

dichtet sich das Zink zu einer Flüssigkeit, und diese wird in Platten gegossen. Das so gewonnene Zink ist nicht rein, sondern enthält Blei und Eisen, zuweilen auch Arsen und Kadmium. Es kann durch eine wiederholte Destillation gereinigt werden. Wenn es unter vermindertem Druck destilliert wird, so bildet es schöne glänzende Krystalle von ziemlich komplizierter Gestalt.

Eigenschaften. — Zink hat eine bläulichweisse Farbe und starken Glanz. Die erwähnten Krystalle haben einen sehr starken Glanz und verändern sich an der Luft nicht. Die Eigenschaften des Zinks sind bei verschiedenen Temperaturen sehr verschieden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr spröde, bei 100°—150° kann es zu Blech ausgewalzt werden, über 200° wird es wieder spröde. Es schmilzt bei 433° und siedet bei 1040°. Wenn es in der Luft erhitzt wird, so verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Zinkoxyd. In trockener Luft verändert es sich nicht. Zink löst sich in den gewöhnlichen Säuren leicht auf, und zwar in der Regel unter Wasserstoffentwickelung. Wenn es in Salpetersäure gelöst wird, so wirkt der Wasserstoff auf die Säure ein und reduziert dieselbe zu Ammoniak. Je reiner das Zink ist, desto weniger leicht wird es von Schwefelsäure angegriffen und die oben erwähnten reinen Krystalle werden von dieser Säure fast gar nicht angegriffen. Zink löst sich auch in den Lösungen der ätzenden Alkalien zu Zinkaten auf. Reines Zink wird von Schwefelsäure gelöst, wenn man einige Tropfen Platinchloridlösung zusetzt.

Anwendungen. — Das Zink findet eine ausgedehnte Anwendung in Form von Blech. Es dient ferner zu galvanischen Batterien, zum Galvanisieren von Eisen, u. s. w. Zinkstaub ist sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung ein sehr wirksames Reduktionsmittel. In ätzenden Alkalien löst er sich unter Wasserstoffentwickelung zu einem Zinkat auf:

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)_2 + H_2.$$

Auch in Schwefelsäure löst er sich leicht unter Wasserstoffentwickelung auf. Zink dient zur Darstellung von wichtigen Legierungen.

Legierungen. — Eisen, welches mit einer Schicht Zink überzogen ist, ist das sogenannte *galvanisierte Eisen.* Zink ist ferner, wie bereits erwähnt wurde, ein Bestandteil des *Messings.* Mit Quecksilber verbindet es sich leicht zu Zinkamalgam. Hiervon macht man Gebrauch, um die Zinkplatten in galvanischen Batterien vor der Einwirkung der Säure zu beschützen. Um die Platten zu amalgamieren, reinigt man sie, taucht sie in verdünnte Schwefelsäure und reibt das Quecksilber mit einer Bürste oder einem Stück Tuch auf dieselbe ein.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$. — Man erhält diese Verbindung durch Behandlung von Zink und Chlor oder durch Lösen von Zink in Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Destillation des Rückstandes. Es ist eine weisse zerfliessliche Masse. Aus einer sehr konzentrierten Lösung in Salzsäure krystallisiert die Verbindung $ZnCl_2 + H_2O$ aus. Wenn die Lösung verdampft wird, so zerfällt stets ein Teil des Chlorids mit Wasser in basisches Chlorid, Hydroxyd und Oxyd. Das basische Chlorid entsteht in folgender Weise:

$$Zn\langle^{Cl}_{Cl} + HHO = Zn\langle^{OH}_{Cl} + HCl,$$

das Hydroxyd in folgender Weise:

$$Zn\langle^{OH}_{Cl} + HHO = Zn\langle^{OH}_{OH} + HCl,$$

und wenn stärker erhitzt wird, so zerfällt das Hydroxyd in Oxyd und Wasser:

$$Zn\langle^{OH}_{OH} = ZnO + H_2O.$$

Das Chlorid hat eine grosse Verwandtschaft zu Wasser und wird im Laboratorium ähnlich wie Schwefelsäure und Phos-

phorpentoxyd benutzt, um Verbindungen die Elemente des Wassers zu entziehen. Es wirkt ätzend und findet in der Chirurgie als Aetzmittel Anwendung. Es wirkt ferner desinfizierend, und seine Lösung dient dazu, um Holz, namentlich Eisenbahnschwellen, vor Fäulnis zu bewahren.

Zinkchlorid bildet ähnliche Doppelchloride wie das Magnesiumchlorid, z. B. $ZnCl_2 . 2KCl$ oder K_2ZnCl_4, $ZnCl_2 . 2NaCl$ oder Na_2ZnCl_4, u. s. w. Ammoniumzinkchlorid, $(NH_4)_2ZnCl_4$, erhält man durch Vermischen einer Lösung von Zink in Salzsäure mit einer Lösung von Salmiak. Die Lösung dieses Salzes wird als Lötwasser benutzt, da es infolge der Einwirkung des Zinkchlorids auf die Oxyde die Oberfläche des Metalls blank macht. Das Zinkchlorid absorbiert auch Ammoniak und bildet ähnliche Verbindungen wie Cuprochlorid und Cuprichlorid.

Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, scheidet sich als weisses amorphes Pulver aus, wenn die Lösung eines Zinksalzes mit einem löslichen Hydroxyd versetzt wird. Es löst sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Aus der Lösung des so entstandenen Zinkats wird durch Kochen wieder das Hydroxyd ausgeschieden.

Zinkoxyd, ZnO, erhält man in einem sehr fein verteilten Zustand, wenn man Zink an der Luft verbrennt. Das Produkt ist unter dem Namen *Zinkblumen* bekannt. Die Alchemisten nannten es *lana philosophica*. Zinkoxyd entsteht ferner durch Erhitzen des Nitrats oder des Karbonats. Es kommt in der Natur mit Manganoxyd, Mn_3O_4, gemischt oder verbunden vor. Es wird im grossen sowohl durch Verbrennen von Zink, als durch Erhitzen des basischen Karbonats dargestellt. Das letztere erhält man, indem man eine Lösung von Zinksulfat mit Natriumkarbonat versetzt. Es ist ein weisses Pulver, welches gelb wird, wenn es erhitzt wird. Es findet unter dem Namen *Zinkweiss* als Anstrichfarbe Anwendung.

Zinksulfid, ZnS. — Diese Verbindung kommt unter dem Namen Zinkblende oder Blende in der Natur vor. Das Mineral enthält stets Eisensulfid und eine geringe Menge von Kadmiumsulfid. Wenn in die Lösung des Zinksalzes einer starken Säure z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so wird nur ein Teil des Zinks als Sulfid gefällt, weil das Sulfid in diesen Säuren, selbst wenn sie sehr verdünnt sind, löslich ist. Bei der Reaktion entsteht freie Säure, und wenn auch etwas Sulfid ausgeschieden wird, so hört doch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs alsbald auf:

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4.$$

Aus Zinkacetat wird das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgeschieden, weil sich das Zinksulfid in verdünnter Essigsäure nicht löst. Wenn die Lösung eines neutralen Zinksalzes mit Natrium- oder Kaliumacetat versetzt wird, so scheidet Schwefelwasserstoff das Zink vollständig aus, weil die frei werdende Säure auf das Acetat einwirkt, wodurch sie selbst neutralisiert wird, während freie Essigsäure entsteht. Wenn z. B. Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Zinksulfat einwirkt, welche Natriumacetat enthält, so finden die beiden folgenden Reaktionen statt:

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4;$$
$$2NaC_2H_3O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2C_2H_4O_2.$$

In dem Masse, wie die Schwefelsäure frei wird, wirkt sie auf das Acetat ein und hierdurch wird verhindert, dass sie das Sulfid auflöst.

Das Sulfid wird ferner vollständig durch lösliche Sulfide, wie Kaliumsulfid und Ammoniumsulfid, gefällt. Das durch Fällung bereitete Zinksulfid ist eine weisse amorphe Masse.

Zinksulfat, $ZnSO_4$. — Dieses Salz entsteht leicht durch Oxydation des Sulfids und kommt daher in der Natur als

Begleiter des Sulfids vor. Es wird durch vorsichtiges Rösten der Zinkblende und Ausziehen der gerösteten Masse mit Wasser dargestellt. Es krystallisiert aus der wässerigen Lösung in grossen rhombischen Prismen von der Zusammensetzung $ZnSO_4 + 7H_2O$. Es verliert wie das Magnesiumsulfat leicht sechs Moleküle Wasser, das letzte dagegen viel weniger leicht. Es scheint daher, dass die Konstitution des Salzes durch die Formel $SO\begin{cases}OH\\OH\\O\diagdown\\O\diagup\end{cases}\!\!Zn$ zu bezeichnen ist. Zinksulfat wird häufig weisser Vitriol genannt. Durch Erhitzen mit Kohle wird es leicht reduziert. Das Salz findet in der Kattundruckerei und in der Medizin ausgedehnte Anwendung.

Zinkkarbonat, $ZnCO_3$, kommt in der Natur als Zinkspat vor. Der Niederschlag, welchen man in der Lösung eines Zinksalzes durch Hinzufügen einer Lösung eines löslichen Karbonats erhält, ist ein basisches Karbonat, doch ist die Zusammensetzung desselben je nach Umständen verschieden. Durch eine verdünnte Lösung von Natriumkarbonat erhält man in einer ebenfalls verdünnten Lösung von Zinksulfat hauptsächlich einen Niederschlag von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l}Zn\langle^{OH}_{O\diagdown}\\ \qquad\quad >CO\\ Zn\langle^{O\diagup}_{>O}\\ Zn\langle_{OH}\end{array}$$

oder $Zn(OH)_2 . ZnCO_3 . ZnO$. Gewöhnlich erhält man jedoch viel kompliziertere Salze. Mit Ammoniak bildet Zinkkarbonat eine lösliche Verbindung.

Reaktionen, die für die chemische Analyse wichtig sind. — Die Hauptreaktionen, welche benutzt werden, um das Zink von anderen Elementen zu trennen, sind bereits erwähnt worden. Es sind dies die Reaktionen mit Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid, mit Kalium- und Natrium-

hydroxyd, mit Kalium- und Natriumkarbonat, sowie mit Ammoniumkarbonat. Eine andere Reaktion, welche zur Erkennung der Zinkverbindungen dient, ist diejenige, welche eintritt, wenn man Zinksalze mit Kobaltnitratlösung befeuchtet auf Kohle mit der Lötrohrflamme erhitzt. Es entsteht unter diesen Umständen eine Substanz von grüner Farbe (Rinmanns Grün). Dieselbe ist wahrscheinlich Kobaltzinkat, $Zn\langle{}^{O}_{O}\rangle CO$.

Kadmium, Cd (A.G. 111.7).

Allgemeines. — Die Verbindungen des Kadmiums haben grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Zinks und des Magnesiums. Das Element kommt in der Natur in viel geringerer Menge vor, als die beiden anderen, und seine Verbindungen sind weniger verbreitet. Das Metall ist stets zweiwertig. Das Mineral Greenockit ist Kadmiumsulfid, CdS.

Darstellung und Eigenschaften. — Kadmium wird hauptsächlich mit Zink aus verschiedenen Zinkblenden gewonnen. Da es flüchtiger ist als das Zink, so geht es zuerst über, wenn das kadmiumhaltige Zink destilliert wird. Aus diesem ersten Destillat, welches die Oxyde von Zink und Kadmium enthält, werden die Metalle durch Erhitzen mit Kohle reduziert. Das Kadmium hat eine ähnliche Farbe wie das Zinn und ist härter als dieses. Da das dem spezifischen Gewicht des Dampfes entsprechende Molekulargewicht annähernd 112 ist, so ist das Molekül mit dem Atom identisch.

Kadmiumchlorid, $CdCl_2$, ist wie Zinkchlorid flüchtig. Das *Sulfat* krystallisiert gut, es ist aber nicht den Sulfaten von Magnesium und Zink entsprechend zusammengesetzt, indem die Zusammensetzung des krystallisierten Salzes der Formel $3CdSO_4 + 8H_2O$ entspricht. Das *normale Karbonat*, $CdCO_3$, wird durch lösliche Karbonate gefällt.

Kadmiumsulfid, CdS, ist eine der charakteristischsten

Verbindungen des Elements. Es ist eine Substanz von schöner gelber Farbe, welche aus der Lösung eines Kadmiumsalzes durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Es löst sich in konzentrierten, aber nicht in verdünnten Säuren und wird daher durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgeschieden. Es dient zur Bereitung einer gelben Malerfarbe.

Kadmiumcyanid, $Cd(CN)_2$, entsteht als weisser Niederschlag, wenn Kaliumcyanid zu der ziemlich konzentrierten Lösung eines Kadmiumsalzes hinzugefügt wird. Es löst sich in einem Ueberschuss von Kaliumcyanid infolge der Bildung der Verbindung $K_2Cd(CN)_4$.

Analytische Reaktionen. — Kadmium wird, wie bereits erwähnt, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Es wird zugleich mit den anderen Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe ausgeschieden (s. S. 236). Da das Sulfid nicht in Ammoniumsulfid löslich ist, so ist es leicht von den Sulfiden von Arsen, Antimon und Zinn zu trennen. Es bleibt bei der Behandlung mit diesem Reagens nebst den Sulfiden von Quecksilber, Blei, Wismut und Kupfer ungelöst. Das Doppelsalz von Cuprocyanid und Kaliumcyanid wird nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt, während das entsprechende Kadmiumsalz unter Abscheidung des gelben Sulfids zersetzt wird.

Das Kadmiumhydroxyd unterscheidet sich vom Zinkhydroxyd dadurch, dass es keine sauren Eigenschaften hat. Es löst sich in den ätzenden Alkalien nicht.

Quecksilber, Hg (A.G. 199.8).

Allgemeines. — Das Quecksilber bildet, wie bereits erwähnt wurde, zwei Reihen von Verbindungen, die sogenannten Merkuroverbindungen und die Merkuriverbindungen, welche den beiden Reihen der Kupferverbindungen entsprechen. Während jedoch das Kupfer mit den Sauerstoffsäuren nur solche Salze bildet, die zu der Reihe der Cupriverbin-

45 *

dungen gehören, wie $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ u. s. w., bildet das Quecksilber Salze von jeder der beiden Arten. Es gibt z. B. ein *Merkuronitrat*, $HgNO_3$, und ein *Merkurinitrat*, $Hg(NO_3)_2$, ein *Merkurosulfat*, Hg_2SO_4, und ein *Merkurisulfat*, $HgSO_4$, u. s. w. Die Merkuroverbindungen werden leicht durch Oxydationsmittel in Merkuriverbindungen und die Merkuriverbindungen durch Reduktionsmittel in Merkuroverbindungen verwandelt. Der Vorgang wird bei den einzelnen Verbindungen näher erklärt werden. Hinsichtlich der Formeln der Merkuriverbindungen herrscht eine ähnliche Unsicherheit wie hinsichtlich der Formeln der Cuproverbindungen, mit folgendem Unterschied. Das Molekulargewicht des Merkurochlorids führt auf die Formel HgCl. Wenn aber das Chlorid erhitzt wird, so entsteht etwas freies Quecksilber und dies hat zu der Annahme geführt, dass das Molekül der Formel Hg_2Cl_2 entspricht und dass die Verbindung durch Hitze in Quecksilber und Merkurichlorid zerlegt wird. Es ist aber durchaus nicht unmöglich, dass der Verbindung die einfachere Formel zukommt und dass dieselbe unter dem Einfluss der Wärme zum Teil in folgender Weise zerfällt:

$$2HgCl = HgCl_2 + Hg.$$

Die Thatsache, dass der Dampf der Verbindung freies Quecksilber enthält, ist daher keineswegs ein hinreichender Beweis dafür, dass die Formel des Merkurochlorids Hg_2Cl_2 ist und es ist gegen den Gebrauch der Formel HgCl nichts einzuwenden.

Vorkommen des Quecksilbers. — Quecksilber kommt in der Natur gediegen, vorzugsweise aber in Form des Sulfids, HgS, vor. Diese Verbindung, der sogenannte Zinnober, ist zuweilen krystallisiert, meist aber amorph. Die Hauptfundorte sind Idria in Krain, Almaden in Spanien und Neualmaden in Kalifornien.

Metallurgie des Quecksilbers. — Um das Quecksilber

aus dem Sulfid zu gewinnen, wird dasselbe in Oefen geröstet, die so konstruiert sind, dass die Quecksilberdämpfe verdichtet werden. Der Schwefel wird durch den Röstprozess in Schwefeldioxyd verwandelt, welches entweicht. An manchen Orten wird das Erz mit Kalk gemischt und aus thönernen oder eisernen Retorten erhitzt, wodurch das Quecksilber abdestilliert wird. Rohes Quecksilber wird durch nochmalige Destillation gereinigt. Auch durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit einer Lösung von Ferrichlorid lässt es sich reinigen.

Eigenschaften. — Quecksilber ist ein silberweisses Metall von starkem Glanz. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es flüssig, bei —39.5° wird es fest. Sein spezifisches Gewicht ist 13.5959. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich an der Luft nicht. Es siedet bei 357.25° und verwandelt sich in einen farblosen Dampf, dessen spezifisches Gewicht zu dem Schluss führt, dass das Molekül des Quecksilbers, ebenso wie das des Kadmiums, aus nur einem Atom besteht. Es ist in Salzsäure und in kalter Schwefelsäure unlöslich, löst sich aber in heisser konzentrierter Schwefelsäure und leicht in Salpetersäure. Der Quecksilberdampf ist sehr giftig.

Anwendungen. — Quecksilber wird zur Konstruktion von Thermometern und Barometern benutzt, es dient ferner zur Belegung von Spiegeln und findet in den Prozessen, durch welche Gold und Silber aus ihren Erzen abgeschieden werden, ausgedehnte Anwendung.

Amalgame. — Die Legierungen, welche das Quecksilber mit anderen Metallen bildet, heissen Amalgame. Man erhält sie in den meisten Fällen ohne Schwierigkeit, indem man das Quecksilber einfach mit anderen Metallen in Berührung bringt. Von besonderem Interesse sind die Amalgame von Natrium, Ammonium, Silber und Gold. *Natriumamalgam*

entsteht, wenn man Natrium mit Quecksilber zusammenbringt. Ein krystallisiertes Amalgam von der Formel Hg_6Na erhält man, wenn man die Bestandteile im richtigen Verhältnis zusammenbringt. Natriumamalgam wird leicht durch Wasser zersetzt, wobei das Quecksilber frei wird und das Natrium durch das Wasser unter Wasserstoffentwickelung in das Hydroxyd verwandelt wird. Es findet bei chemischen Arbeiten vielfache Anwendung zur Entwickelung von Wasserstoff in alkalischen Lösungen. In manchen Fällen wirkt es als ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Ammoniumamalgam ist bereits unter Ammoniak besprochen worden (s. S. 322). Es ist eine eigentümliche Substanz, welche entsteht, wenn ein elektrischer Strom auf eine Ammoniaklösung wirkt, die etwas Quecksilber enthält, welches mit dem negativen Pol verbunden ist. Es entsteht ferner, wenn man Natriumamalgam mit einer Lösung von Salmiak übergiesst. In diesem Falle entstehen Natriumchlorid und Ammoniumamalgam. Die Reaktion findet anscheinend nach folgender Gleichung statt:

$$NH_4Cl + NaHg = NaCl + NH_4Hg.$$

Das Produkt ist ausserordentlich voluminös und schwillt während der Reaktion an, so dass es unter günstigen Umständen das zwanzigfache Volum des Natriumamalgams einnimmt. Es hat metallischen Glanz und hat im allgemeinen Aehnlichkeit mit anderen Amalgamen. Es ist sehr unbeständig und zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur in Quecksilber, Wasserstoff und Ammoniak. Bei niedriger Temperatur hat man es jedoch in krystallisierter Form erhalten. Der metallische Glanz und das äussere Ansehen der Verbindung lässt darauf schliessen, dass das, was mit dem Quecksilber verbunden ist, wahrscheinlich metallische Eigenschaften hat. Dies bildet eine gewisse Stütze für die Ammoniumtheorie, nach welcher in den Salzen, welche das Ammoniak bildet, die Gegenwart des Radikals NH_4 angenommen wird. Die Zusammensetzung von *Silberamalgam* und *Goldamalgam* ist

je nach der Art, wie sie dargestellt werden verschieden. Sie werden durch Hitze leicht in ihre Bestandteile zerlegt.

Merkurochlorid, HgCl, gewöhnlich Kalomel genannt, ist wie Cuprochlorid, CuCl, und Silberchlorid, AgCl, in Wasser unlöslich. Es entsteht leicht durch Reduktion von Merkurichlorid. Die Reduktion kann durch schweflige Säure bewirkt werden. Dabei findet die folgende Reaktion statt:

$$2HgCl_2 + 2H_2O + SO_2 = 2HgCl + H_2SO_4 + 2HCl.$$

Man erhält es auch durch Erhitzen eines Gemenges von Merkurichlorid und Quecksilber, sowie durch Sublimation eines Gemenges von Merkurisulfat, Natriumchlorid und Quecksilber. Das letztere Verfahren dient gewöhnlich zur Darstellung des Salzes im grossen. Das durch Sublimation gewonnene Produkt ist krystallinisch, die durch Fällung dargestellte Substanz dagegen ist ein lockeres Pulver. Das spezifische Gewicht des Dampfes entspricht, wie bereits hervorgehoben wurde, der Formel HgCl. Kalomel zerfällt unter dem Einfluss des Lichtes zum Teil in Quecksilber und Merkurichlorid. Dies ist von grosser Wichtigkeit, weil Kalomel ausgedehnte Anwendung in der Medizin findet und weil Merkurichlorid ein starkes Gift ist. Die Gläser, in denen Kalomel aufbewahrt wird, müssen daher vor der Einwirkung des Lichtes beschützt werden. Ebenso wie das Merkurichlorid durch Reduktionsmittel in Merkurochlorid verwandelt wird, wird das letztere durch Oxydationsmittel in das erstere verwandelt. Wenn z. B. Merkurochlorid mit Salpetersäure behandelt wird, so wird es in Merkurichlorid und Merkurinitrat verwandelt:

$$6HgCl + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Wenn Salzsäure in genügender Menge gegenwärtig ist, so findet die Reaktion in folgender Weise statt:

$$3HgCl + 3HCl + HNO_3 = 3HgCl_2 + 2H_2O + NO.$$

Die Verwandlung von Merkuronitrat in Merkurinitrat ferner wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3HgNO_3 + 4HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2H_2O + NO.$$

Die Einwirkung endlich, welche Oxydationsmittel im allgemeinen auf Merkurochlorid in Gegenwart von Salzsäure ausüben, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2HgCl + 2HCl + O = 2HgCl_2 + H_2O.$$

Aehnliche Umwandlungen erleiden, wie wir später sehen werden, die Ferroverbindungen, die Stannoverbindungen und die Manganoverbindungen unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln.

Merkurichlorid oder Aetzsublimat, $HgCl_2$, wird dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches von Natriumchlorid und Merkurisulfat,

$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4,$$

sowie durch Lösen von Quecksilber in Königswasser, Eindampfen zur Trockne und Sublimieren des Rückstandes. Es ist eine weisse, durchscheinende, krystallinische, in Wasser lösliche Masse. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich in Krystallen aus. In Alkohol und Aether ist es leichter löslich als in Wasser und es wird aus einer wässerigen Lösung ausgezogen, wenn man dieselbe mit Aether schüttelt. Es ist flüchtig und das spezifische Gewicht des Dampfes entspricht der Formel $HgCl_2$. Durch Berührung mit organischen Substanzen und durch Reduktionsmittel im allgemeinen wird es leicht zu Merkurochlorid reduziert. Die Reduktion durch Schwefeldioxyd wurde bereits unter Merkurochlorid erwähnt. Stannochlorid verwandelt es durch Chlorentziehung in Merkurochlorid und Quecksilber, während es selbst in Stannichlorid übergeht:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = 2HgCl + SnCl_4;$$
$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4.$$

Merkurichlorid ist ein starkes Gift. Es findet in der Medizin Anwendung und dient als Desinfektionsmittel. Um Holz vor Fäulnis zu beschützen, imprägniert man es mit einer Lösung von Sublimat. In der Chirurgie benutzt man

es, um die Wunden vor einer Verunreinigung durch die Hände und die Instrumente des Chirurgen zu beschützen, indem es jetzt gebräuchlich ist, die Hände und die Instrumente vor einer Operation in einer verdünnten Sublimatlösung zu waschen.

Merkurichlorid vereinigt sich mit anderen Chloriden zu Doppelchloriden oder *Chlormerkuraten*, die den Doppelchloriden des Magnesiums, des Zinks u. s. w. entsprechen. Es sind drei Kaliumsalze bekannt, $KHgCl_3$, K_2HgCl_4 und KHg_2Cl_5 oder $Hg\left\langle\begin{matrix}Cl\\Cl_2K\end{matrix}\right.$, $Hg\left\langle\begin{matrix}Cl_2K\\Cl_2K\end{matrix}\right.$ und $\begin{matrix}Hg\langle^{Cl}\\ \quad\rangle Cl_2\\ Hg\langle_{(Cl_2)K}\end{matrix}$. Aehnliche Salze bildet das Merkurichlorid mit den Chloriden von Natrium, Ammonium, Calcium, Barium, Strontium und anderen Metallen. Ferner bildet der Chlorwasserstoff mit Merkurichlorid eine krystallisierte Verbindung von der Formel HHg_2Cl_5 oder $2HgCl_2 . HCl$, die offenbar die Säure ist, von welcher sich das Kaliumsalz KHg_2Cl_5 ableitet.

Merkurojodid, HgJ, erhält man durch Behandlung von Quecksilber mit Jod, durch Behandlung von Merkurijodid mit Quecksilber und am leichtesten durch Fällen der Lösung eines Merkurosalzes mit Kaliumjodid. Es bildet einen Niederschlag von grünlichgelber Farbe. Es ist unbeständig und zerfällt in Quecksilber und Merkurijodid. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn es mit Kaliumjodid behandelt wird. Das entstehende Jodid vereinigt sich mit dem Kaliumjodid und Quecksilber wird ausgeschieden. Merkurojodid findet in der Medizin Anwendung. Da es leichter zerfällt als Merkurochlorid und da Merkurijodid giftig ist, muss man bei dem Gebrauch desselben vorsichtig sein.

Merkurijodid, HgJ_2, entsteht durch direkte Vereinigung von Quecksilber mit Jod. Aus der Lösung eines Merkurisalzes wird es durch Kaliumjodid als ein Pulver von schöner

scharlachroter Farbe ausgeschieden. Es ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether. Es löst sich ferner in einer Lösung von Kaliumjodid infolge der Bildung eines Doppeljodids oder Jodomerkurats. Wenn es auf 150° erhitzt wird, verwandelt sich die Farbe in gelb. Während des Erkaltens nimmt es wieder die ursprüngliche Farbe an. Zuweilen kann es nach dem Erkalten einige Zeit in dem Zustand, in welchem es die gelbe Farbe hat, erhalten werden. Wenn es dann an einem Punkt berührt wird, so geht die Umwandlung rasch durch die ganze Masse vor sich. Beide Varietäten krystallisieren aber in verschiedenen Systemen. Die roten Krystalle sind tetragonal, die gelben rhombisch oder monoklin. Die monokline Struktur ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, für diese Verbindung eine unbeständige. Die Verschiedenheit wird wahrscheinlich durch eine verschiedene Konstitution der Moleküle bedingt. Vielleicht werden die grösseren Moleküle des roten Jodids durch Hitze in die kleineren Moleküle des gelben Jodids zerlegt. Wenn das Jodid aus einer Lösung von Merkurichlorid durch Kaliumjodid niedergeschlagen wird, so ist es anfangs gelb, jedoch verwandelt sich die Farbe sofort in rot.

Ebenso wie das Merkurichlorid eine Verbindung mit Chlorwasserstoff bildet, so bildet auch das Merkurijodid eine ähnliche Verbindung mit Jodwasserstoff. Dieselben haben die den Formeln $HgJ_2 . HJ$ oder $HHgJ_3$ und $2HgJ_2 . 3HJ$ oder $H_3Hg_2J_7$ entsprechende Zusammensetzung. Es bildet auch mit Jod das Perjodid HgJ_9, welches durch Wasser unter Bildung von Merkurijodid zersetzt wird. Mit Kaliumjodid bildet es die Salze K_2HgJ_4 oder $HgJ_2 . 2KJ$ und $KHgJ_3$ oder $HgJ_2 . KJ$. Diese Salze bilden farblose Lösungen. Sie entstehen auch durch Einwirkung von Kaliumjodid auf Merkurojodid unter Ausscheidung von Quecksilber:

$$2HgJ + 2KJ = K_2HgJ_4 + Hg.$$

Aehnliche Doppeljodide bildet das Merkurijodid mit den Jodiden

von Natrium, Ammonium, Barium, Calcium, Strontium, Magnesium und anderen Metallen.

Merkurooxyd, Quecksilberoxydul, Hg_2O, erhält man durch Behandlung eines Merkurosalzes mit Kaliumhydroxyd. Es ist ein schwarzes Pulver, welches unter dem Einfluss des Lichts leicht in Merkurioxyd und Quecksilber zerfällt.

Merkurioxyd, Quecksilberoxyd, HgO. Diese Verbindung existiert, wie das Jodid, in zwei Varietäten, einer roten und einer gelben. Wenn Quecksilber anhaltend unter Luftzutritt bis fast auf den Siedepunkt erhitzt wird, so verwandelt es sich in das rote Oxyd. Wenn die Lösung eines Merkurisalzes mit Kalium- oder Natriumhydroxyd behandelt wird, so wird das gelbe Oxyd ausgeschieden. Wenn das rote Oxyd erhitzt wird, so wird es dunkler und zuletzt fast schwarz. Während des Erkaltens erscheint die rote Farbe wieder. Auch das gelbe Oxyd nimmt eine dunklere Farbe an, wenn es erhitzt wird. Unter dem Einfluss des Lichts verliert das rote Oxyd etwas Sauerstoff und es wird Quecksilber ausgeschieden. Beide Arten geben, wenn sie auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt werden, ihren sämtlichen Sauerstoff ab. Man wird sich erinnern, dass der Sauerstoff durch Erhitzen des roten Quecksilbers entdeckt worden ist. Von welcher Bedeutung diese Entdeckung war, wird der Studierende jetzt besser zu würdigen wissen als bei der ersten Erwähnung dieser Entdeckung. Der Sauerstoff spielt bei den meisten chemischen Erscheinungen eine wichtige Rolle.

Hydroxyde des Quecksilbers sind nicht bekannt.

Merkurosulfid, Hg_2S. — Es ist etwas fraglich, ob eine Verbindung von der Formel Hg_2S existiert oder nicht. Nach den neuesten Untersuchungen ist der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Merkurosalzes erzeugt wird, ein Gemisch von Merkurisulfid, HgS, und Queck-

silber. Wenn das Merkurosulfid existiert, so zerfällt es jedenfalls sehr leicht in die Merkuriverbindung und Quecksilber.

Merkurisulfid, HgS, ist die Hauptverbindung des Quecksilbers, welche in der Natur vorkommt. Die natürliche Verbindung, der Zinnober, ist eine krystallisierte Verbindung von roter Farbe. Durch Behandlung der Lösung eines Merkurisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man diese Verbindung in Form eines amorphen schwarzen Pulvers. Dasselbe lässt sich jedoch durch Sublimation in die rote krystallinische Varietät verwandeln. Auch in Berührung mit der Lösung eines Alkalisulfids verwandelt es sich in diese Varietät. Von Säuren wird das Sulfid nicht leicht angegriffen. Verdünnte Salpetersäure, welche die Sulfide der anderen Metalle, die mit dem Quecksilber Aehnlichkeit haben, leicht löst, greift das Quecksilbersulfid nicht an. Hierauf stützt sich ein Verfahren für die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden von Blei, Wismut, Kupfer und Kadmium. Es löst sich in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser. In dem ersteren Falle entsteht zuweilen eine weisse unlösliche Verbindung von Merkurinitrat und Merkurisulfid, $Hg(NO_3)_2 . 2HgS$. Kaliumhydrosulfid löst Merkurisulfid unter Bildung der Verbindung K_2HgS_2 oder $K_2S . HgS$, die durch Wasser leicht unter Abscheidung von Merkurisulfid zersetzt wird. Die Substanz, welche in der Medizin unter dem Namen *Aethiops martialis* Anwendung findet, ist ein inniges Gemenge von amorphem Merkurisulfid und Schwefel. Zinnober wird ebenso wie das Oxyd dunkel, wenn er erhitzt wird. Dieselbe Veränderung erleidet er, wenn er dem Licht ausgesetzt ist, infolge einer teilweisen Zersetzung in Quecksilber und Schwefel. Wenn er nicht zu stark erhitzt worden ist, so nimmt er während des Erkaltens wieder die ursprüngliche rote Farbe an. Wenn er auf die Sublimationstemperatur erhitzt wird, so behält derjenige Teil, welcher nicht

sublimiert, die dunkle Farbe bei. Der Zinnober findet als Malerfarbe Anwendung.

Merkuricyanid, $Hg(CN)_2$, erhält man durch Lösen von Quecksilberoxyd in einer wässerigen Lösung von Blausäure. Es ist in Wasser löslich und krystallisiert in quadratischen Säulen. Wenn es erhitzt wird, so zerfällt es in Cyan und Quecksilber. Es dient daher zur Darstellung von Cyan. Wenn es schnell erhitzt wird, so entsteht eine beträchtliche Menge einer braunen Substanz, des sogenannten *Paracyans*, welches dieselbe prozentische Zusammensetzung wie das Cyan hat, aber nicht flüchtig ist. Es ist wahrscheinlich eine polymere Varietät des Cyans. Das Quecksilbercyanid vereinigt sich mit den Cyaniden anderer Metalle zu Doppelcyaniden, z. B. $K_2Hg(CN)_4$, $MgHg(CN)_4$, u. s. w. Dieselben sind in Wasser löslich und krystallisieren im allgemeinen gut.

Knallquecksilber ist eine explosive Verbindung, die zur Fabrikation von Zündhütchen dient. Man stellt es dar, indem man Quecksilber in Salpetersäure löst und zu der Lösung Alkohol hinzufügt. Die Explosion besteht darin, dass es plötzlich in Stickstoff, Kohlendioxyd und Quecksilber zerfällt. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Formel $C_2N_2O_2Hg$ ausgedrückt. Es würde zu weit führen, die Konstitution zu erörtern, eine Frage, die einige der berühmtesten Chemiker beschäftigt hat.

Merkuronitrat, $HgNO_3$, erhält man durch Behandlung von Salpetersäure mit einem Ueberschuss von Quecksilber. Dieses Salz wird leicht durch Wasser zersetzt, wobei schwer lösliche Salze entstehen, von denen einige eine komplizierte Zusammensetzung haben. Das einfachste derselben hat die Zusammensetzung $HgOH . HgNO_3$. Die Bildung dieses Salzes lässt sich leicht durch die Annahme erklären, dass das Nitrat die Formel $\begin{array}{l} Hg(NO_3) \\ | \\ Hg(NO_3) \end{array}$ hat. Die Zersetzung durch Wasser

würde dann durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$\begin{matrix} Hg(NO_3) \\ | \\ Hg(NO_3) \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} Hg(NO_3) \\ | \\ Hg(OH) \end{matrix} + HNO_3.$$

Diese Reaktion lässt sich vielleicht zu Gunsten der doppelten Formeln der Merkuroverbindungen geltend machen, doch bildet sie keinen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit dieser Formeln, da die Konstitution des Salzes vielleicht auch der Formel $ON\begin{cases} OH \\ OHg \\ OHg \end{cases}$ entspricht. Es würde dann ein Derivat der der Phosphorsäure, $PO(OH)_3$, entsprechenden Säure $NO(OH)_3$ sein.

Merkurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, erhält man durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit einem Ueberschuss von Salpetersäure und Eindampfen der Lösung. Unter günstigen Umständen erhält man das Salz in Krystallen. Durch Wasser wird es leicht unter Bildung eines unlöslichen basischen Salzes zersetzt. Dasselbe hat die der Formel $NO_3—Hg—O—Hg—O—Hg—NO_3 + H_2O$ entsprechende Zusammensetzung.

Verbindungen von Quecksilbersalzen mit Ammoniak. — Bei Besprechung der Verbindungen, welche die Kupfersalze mit Ammoniak bilden, wurde bereits erwähnt, dass viele Salze die Fähigkeit besitzen, sich mit Ammoniak zu verbinden. Einige von diesen Verbindungen, welche die Quecksilbersalze bilden, sind von besonderem Interesse. Wenn Merkurichlorid mit Ammoniak behandelt wird, so entsteht ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $HgClNH_2$. Die Bildung findet in folgender Weise statt:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = HgClNH_2 + NH_4Cl.$$

Die einfachste Ansicht über die Konstitution dieser Verbindung ist die, dass sie Merkurichlorid ist, in welchem ein Chloratom durch die Gruppe NH_2 oder *Amid* ersetzt ist,

wie es die Formel $Hg\langle^{Cl}_{NH_2}$ ausdrückt. Dieser Ansicht entsprechend wird die Verbindung *Merkurichloramid* genannt. Es ist der sogenannte *weisse Präzipitat* oder, um ihn von einer anderen ähnlichen Verbindung zu unterscheiden, der *unschmelzbare weisse Präzipitat.* Es ist auch möglich, dass die Konstitution der Verbindung durch die Formel $N\begin{cases}H_2\\Hg\\Cl\end{cases}$ ausgedrückt wird. In diesem Falle würde sie Ammoniumchlorid sein, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein zweiwertiges Quecksilberatom ersetzt sind. Die erwähnte ähnliche Verbindung entsteht, wenn man eine Lösung von Merkurichlorid zu einer siedenden ammoniakhaltigen Lösung von Ammoniumchlorid giesst. Sie scheidet sich während des Erkaltens aus. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Hg(NH_3Cl)_2$ und sie ist als Ammoniumchlorid anzusehen, in welchem zwei Wasserstoffatome von zwei verschiedenen Molekülen durch ein zweiwertiges Quecksilberatom ersetzt sind: $Hg\langle^{H_3NCl}_{H_3NCl}$. Diese Verbindung ist *Merkuridiammoniumchlorid* oder der sogenannte *schmelzbare weisse Präzipitat.* Auch zwei entsprechende Merkuroverbindungen sind bekannt. Die erste, *Merkurochloramid*, Hg_2NH_2Cl, ist die schwarze Substanz, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid entsteht:

$$2HgCl + 2NH_3 = Hg_2NH_2Cl + NH_4Cl.$$

Die zweite, das *Merkuroammoniumchlorid*, $HgNH_3Cl$, erhält man durch Behandlung von Kalomel mit Ammoniakgas.

Aehnliche Verbindungen erhält man aus anderen Quecksilbersalzen. In einer Lösung von Merkuronitrat erzeugt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, den sogenannten *Mercurius solubilis Hahnemanni.* Er kann als ein Derivat des Ammoniumnitrats betrachtet werden, aus dem er dadurch

hervorgeht, dass zwei Wasserstoffatome durch zwei Quecksilberatome ersetzt werden, wie es die Formel $Hg_2H_2N . NO_3$ ausdrückt.

Reaktionen, die für die chemische Analyse wichtig sind. — Wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, zeigen die Merkuroverbindungen und die Merkuriverbindungen ein ganz verschiedenes Verhalten. Die wichtigsten Reaktionen der *Merkuroverbindungen* sind die folgenden:

Natrium- oder *Kaliumhydroxyd* erzeugen einen schwarzen Niederschlag von Merkurooxyd.

Ammoniak gibt einen schwarzen Niederschlag, der aus einer Verbindung von Merkurooxyd und Ammoniak besteht.

Salzsäure und *lösliche Chloride* fällen Merkurochlorid. Der Niederschlag wird mit Ammoniak behandelt schwarz.

Die Reaktionen mit Stannochlorid, Kaliumjodid, Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid sind bereits erklärt worden.

Die wichtigsten Reaktionen der *Merkurisalze* sind die folgenden: *Natrium-* oder *Kaliumhydroxyd* erzeugen einen gelben Niederschlag von Merkurioxyd.

Die Reaktionen mit Schwefelwasserstoff, Stannochlorid und Kaliumjodid sind bereits beschrieben worden.

Elemente der Familie III, Gruppe B: Gallium. Indium. Thallium.

Allgemeines. — Alle drei Elemente dieser Gruppe sind selten. Das Gallium bildet Verbindungen, die in ihrer Konstitution mit denjenigen Aluminiumverbindungen übereinstimmen, in denen das Metall dreiwertig ist, z. B. $GaCl_3$, Ga_2O_3, $Ga(NO_3)_3$, $Ga_2(SO_4)_3$, u. s. w. Andererseits bildet es auch Verbindungen, in denen es zweiwertig ist, wie in dem Chlorid $GaCl_2$ und im Oxyd GaO. Auch das Indium bildet Verbindungen, in denen es dreiwertig ist, sowie einige, in denen es zweiwertig ist. Thallium ist wie das Gold in seinen Verbindungen dreiwertig und einwertig.

Gallium, Ga (**A.G. 69.9**). — Dieses Element kommt in einigen Zinkblenden vor und wurde in einer Varietät entdeckt, die in Pierrefitte in Frankreich vorkommt. Es wurde nach dem lateinischen Namen für Frankreich, Gallia, benannt. Es ist wie Scandium deshalb besonders interessant, weil seine Eigenschaften von Mendelejeff einige Jahre, bevor es entdeckt wurde, vorausgesagt wurden. Es wurde von ihm unter dem Namen Eka-aluminium, wie Scandium unter dem Namen Eka-bor beschrieben. Das Metall hat eine bläulichweisse Farbe und verliert seinen Glanz an der Luft nicht. Es zersetzt das Wasser nicht. Selbst wenn es in Sauerstoff stark erhitzt wird, bedeckt es sich nur mit einer dünnen Oxydschicht. Es löst sich in Salzsäure und in Kaliumhydroxyd unter Wasserstoffentwickelung.

Verbindungen des Galliums. — Die Galliumchloride, $GaCl_2$ und $GaCl_3$, erhält man durch Behandlung des Metalls mit Chlor. Durch Wasser werden beide in basische Chloride verwandelt. Das aus *Galliumdichlorid*, $GaCl_2$, entstehende wird durch weitere Einwirkung von Wasser vollständig in Galliumoxyd verwandelt. *Galliumsulfat*, $Ga_2(SO_4)_3$ wird durch kochendes Wasser in ein basisches Sulfat verwandelt. Mit Ammoniumsulfat bildet es das Doppelsalz $NH_4Ga(SO_4)_2 + 12H_2O$. Dasselbe entspricht in jeder Hinsicht dem Ammoniumalaun (s. S. 657) weshalb es auch Ammoniumgalliumalaun genannt wird.

Indium, In (**A.G. 113.4**). — Das Indium wurde in einer Zinkblende von Freiberg in Sachsen entdeckt. Die Entdeckung wurde vermittelst des Spektroskops gemacht, und da das Spektrum zwei charakteristische blaue Linien zeigt, so wurde das Element Indium genannt. Man hat es seitdem in anderen Blenden aufgefunden, aber immer nur in sehr geringen Mengen. Es ist ein weiches, weisses, glänzendes Metall. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich an

der Luft nicht, wenn es dagegen erhitzt wird, so verbrennt es zum Oxyd. Es zersetzt das Wasser auch bei der Siedetemperatur nicht.

Verbindungen des Indiums. — Mit Chlor bildet Indium die Verbindung $InCl_3$, die bei hoher Temperatur flüchtig ist. Das spezifische Gewicht des Dampfes ist das der Formel $InCl_3$ entsprechende. Das *Sulfat* erhält man leicht durch Lösen des Metalls in Schwefelsäure. Es bildet mit Ammoniumsulfat das dem Alaun entsprechende Doppelsulfat $NH_4In(SO_4)_2 + 12H_2O$. Das entsprechende Kaliumsalz enthält nicht dieselbe Anzahl von Krystallwassermolekülen.

Thallium, Tl (**A.G. 203.7**). — Das Element wurde vermittelst des Spektroskops in dem Flugstaub einer Schwefelsäurefabrik im Harz entdeckt. Es wurde Thallium genannt, weil es die Flamme sehr schön grün färbt (ϑάλλος, grüner Zweig). Es ist seitdem in einer Anzahl von Eisenkiesen und Kupferkiesen aufgefunden worden. Es ist ein weiches, bläulichweisses Metall von ähnlichem Glanz wie das Blei. Wenn es an der Luft erhitzt wird, so oxydiert es sich.

Verbindungen des Thalliums. — Wenn das Thallium mit Chlor behandelt wird, so verwandelt es sich in *Thallochlorid* oder *Thalliummonochlorid*, TlCl, und wenn dieses unter Wasser mit Chlor behandelt wird, so verwandelt es sich *Thallichlorid* oder *Thalliumtrichlorid*, $TlCl_3$. Thallochlorid wird ferner durch Salzsäure aus der Lösung eines Thallosalzes als käsiger Niederschlag ausgeschieden. Unter dem Einfluss des Lichtes wird er violett. — *Thallohydroxyd*, Tl(OH), entsteht durch Einwirkung von Wasser auf das Metall in Gegenwart von Luft. Man erhält es ferner durch Behandlung einer Lösung von Thalliumsulfat mit Bariumhydroxyd. Es ist leicht löslich in Wasser und die Lösung reagiert alkalisch. — Thallihydroxyd, $Tl(OH)_3$, erhält man durch Behandlung einer Lösung von Thallichlorid mit Kaliumhydro-

xyd. Wenn es getrocknet wird, so verliert es Wasser und geht in die Verbindung $TlO.OH$ über, die der Metaborsäure, $BO.OH$, und der Metaaluminiumsäure, $AlO.OH$ entspricht. Thallium bildet ein unlösliches Chlorid, $TlCl$, welcher dem Licht ausgesetzt violett wird. In dieser Hinsicht hat also das Thallium Aehnlichkeit mit Silber. Dadurch, dass es ein Hydroxyd, $Tl(OH)$, bildet, welches alkalisch reagiert, erinnert es in hohem Grade an die Alkalimetalle, während es durch das Hydroxyd $TlO(OH)$ an das Aluminium erinnert. Diejenigen von seinen Salzen, in denen es einwertig ist, haben Aehnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle, diejenigen dagegen, in denen es dreiwertig ist, mit den Aluminiumsalzen. — *Thallosulfat*, Tl_2SO_4, und die *Thallophosphate*, H_2TlPO_4, HTl_2PO_4 und Tl_3PO_4 sind mit den entsprechenden Kaliumsalzen isomorph. — Thallosulfid wird durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung eines Thallosalzes als schwarzes Pulver ausgeschieden. — *Thallisulfat*, $Tl_2(SO_4)_3$, verbindet sich mit den Sulfaten der Alkalimetalle zu Salzen von der allgemeinen Formel $TlM(SO_4)_2$. Dieselben krystallisieren jedoch nicht wie die Alaune. Dagegen verbindet sich das Thallosulfat, Tl_2SO_4 mit Aluminiumsulfat und anderen ähnlichen Sulfaten zu Salzen, die vollkommen den Alaunen entsprechen und in denen das Thallium die Stelle des Alkalimetalls einnimmt, z. B. $TlAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, $TlFe(SO_4)_2 + 12H_2O$, u. s. w.

DREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie IV, Gruppe B: Germanium. Zinn. Blei.

Allgemeines. — Von den Elementen dieser Gruppe ist das Germanium sehr selten und ist erst vor einigen Jahren entdeckt worden. Zinn und Blei dagegen sind seit langer Zeit bekannt und finden ausgedehnte Anwendung. Alle bilden zwei Reihen von Verbindungen. In den einen sind sie zweiwertig und in den anderen vierwertig. Die allgemeinen Formeln einiger der wichtigsten Verbindungen der ersten Reihe sind die folgenden:

$$MCl_2, MO, M(OH)_2, M(NO_3)_2, MSO_4, MCO_3, \text{u. s. w.}$$

Die allgemeinen Formeln einiger Verbindungen der zweiten Reihe sind die folgenden:

$$MCl_4, MO_2, M(OH)_4, MO(OH)_2, \text{u. s. w.}$$

Diese Elemente sind bereits früher am Ende von Kapitel XXII (S. 492) erwähnt worden, und es wurde auf die Aehnlichkeit derselben mit Kohlenstoff und Silicium hingewiesen. Von den drei Elementen der Gruppe haben Germanium und Zinn einen mehr säurebildenden Charakter als das Blei. Sie bilden Chloride von den Formeln $GeCl_4$ und $SnCl_4$, während das Blei nur das Chlorid $PbCl_2$ bildet. Mit Sauerstoff bilden sie die Verbindungen GeO_2, SnO_2 und PbO_2. Stannioxyd, SnO_2, und Bleidioxyd, PbO_2, bilden mit Basen Salze. Die Zusammensetzung derselben entspricht den allgemeinen Formeln M_2SnO_3 und M_2PbO_3, sie sind demnach den Silikaten,

Karbonaten und Titanaten entsprechend zusammengesetzt. Andererseits sind auch Salze bekannt, die sich von dem Oxyd PbO ableiten. Dieselben haben die allgemeine Formel M_2PbO_2 und sind als Salze einer Säure $Pb(OH)_2$ zu betrachten. Diese Salze sind nicht beständig und daher nicht leicht darzustellen. In der Mehrzahl seiner Verbindungen spielt das Blei die Rolle eines basenbildenden Elementes. Trotz der unverkennbaren Analogie zwischen einigen Verbindungen des Zinns mit denjenigen der Siliciumgruppe, ist es doch ratsam, dieses Element zusammen mit dem Blei zu behandeln, mit dem es ebenfalls in mancher Hinsicht Aehnlichkeit hat.

Germanium, Ge (A.G. 72.32).

Germanium ist das dritte Element, dessen Eigenschaften von Mendelejeff mit Hilfe des periodischen Gesetzes vorausgesagt wurden. Weil es in die Siliciumgruppe gehört, so nannte er es *Eka-Silicium*. Es wurde in einem Freiberger Silbererz entdeckt und nach dem Lande benannt, in welchem es entdeckt wurde. Es spielt in den meisten Fällen die Rolle eines basenbildenden Elements und gleicht vielleicht dem Zinn mehr als irgend ein anderes Element. Es bildet zwei Chloride, $GeCl_2$ und $GeCl_4$, und die entsprechenden Fluoride, GeF_2 und GeF_4, vorzugsweise aber bildet es diejenigen Verbindungen, in denen es vierwertig ist. Das Fluorid bildet Doppelsalze, die mit den Fluosilikaten Aehnlichkeit haben, z. B. *Kaliumfluogermaniat*, K_2GeF_6.

Zinn, Sn (A.G. 117.4).

Allgemeines. — Die Verbindungen des Zinns, mit denen wir uns hauptsächlich zu beschäftigen haben, gehören mit Ausnahme des Stannochlorids zu der Reihe, in welcher das Metall vierwertig ist. In dieser Reihe spielt es die Rolle eines säurebildenden Elements. Das Chlorid $SnCl_4$ entspricht den Chloriden des Kohlenstoffs und des Siliciums, CCl_4 und

$SiCl_4$. Es bildet abweichend von diesen Elementen keine Verbindung mit Wasserstoff.

Vorkommen. — Das Zinn kommt in der Natur fast ausschliesslich als Zinnstein vor. Derselbe ist Zinndioxyd, SnO_2, die dem Kohlendioxyd, CO_2, Siliciumdioxyd, SiO_2, Titandioxyd, TiO_2, entsprechende Verbindung. In geringer Menge kommt es zusammen mit Gold gediegen und als Bestandteil des Zinnkieses, $Cu_4SnS_4 + FeSnS_4$, vor.

Metallurgie. — Die Erze werden geröstet, um den Schwefel und das Arsen zu entfernen, und das Oxyd wird dann in einem Ofen mit Kohle erhitzt. Wenn die Reduktion vollendet ist, wird das Zinn abgelassen und in Barren gegossen. Das so gewonnene Zinn ist unrein. Wenn es nochmals geschmolzen wird, so ist dasjenige, welches zuerst schmilzt, reiner. Indem man es sofort ablaufen lässt, bleibt die verhältnismässig schwerer schmelzbare Legierung zurück und das Zinn wird auf diese Weise bedeutend gereinigt. Das sogenannte Bankazinn ist das reinste, welches im Handel vorkommt. Es hat seinen Namen von Banka in Ostindien, wo es gewonnen wird. Auch das englische Blockzinn ist verhältnismässig rein.

Eigenschaften. — Zinn ist ein weisses Metall, welches in seinem Ansehen Aehnlichkeit mit Silber hat. Es ist weich und dehnbar. Es lässt sich in sehr dünne Blätter, das bekannte Stanniol, auswalzen. Sein spezifisches Gewicht ist 7.3. Bei 200° ist es spröde und bei 228° schmilzt es. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es an der Luft unverändert. In Salzsäure löst es sich zu Stannochlorid, $SnCl_2$, in Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu Stannosulfat. Gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure oxydiert es zu einer Verbindung von Zinn, Sauerstoff und Wasserstoff, die sogenannte *Metazinnsäure*, ein in Salpetersäure und in Wasser unlösliches weisses Pulver. Von einer heissen Lö-

sung von Kaliumhydroxyd wird es unter Bildung von Kaliumstannat, K_2SnO_3, gelöst.

Anwendungen. — Zinn dient zur Darstellung verschiedener Legierungen, von denen Bronze (s. S. 672), Weichlot und Britanniametall die wichtigsten sind. Es dient ferner dazu, um andere Metalle, z. B. Eisen und Kupfer vor Oxydation zu beschützen. Das bekannte Weissblech, aus dem die gewöhnlichen Blechwaren verfertigt werden, ist Eisenblech, welches mit Zinn überzogen ist.

Legierungen. — Ueber Bronze ist bereits unter Kupfer Näheres angeführt worden. Sie besteht aus Kupfer, Zinn und Blei. *Weichlot* besteht aus gleichen Teilen Zinn und Blei oder aus zwei Teilen Zinn und einem Teil Blei. *Britanniametall* besteht aus neun Teilen Zinn und einem Teil Antimon. *Zinnamalgam* wird durch Zusammenbringen von Zinn und Quecksilber dargestellt und dient zur Belegung der Spiegel.

Stannochlorid, Zinndichlorid, $SnCl_2$, erhält man durch Lösen von Zinn in Salzsäure. Wenn die Lösung hinreichend konzentriert ist, so krystallisiert das Salz aus. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $SnCl_2 + 2H_2O$. Dies ist das sogenannte *Zinnsalz*. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wenn aber die Lösung verdünnt wird, so wird sie infolge der Bildung des unlöslichen basischen Salzes $2Sn\langle{}^{OH}_{Cl} + 2H_2O$ trübe:

$$2SnCl_2 + 3H_2O = 2Sn\langle{}^{OH}_{Cl} + H_2O + 2HCl.$$

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man die Lösung an der Luft stehen lässt. In diesem Falle wird ein Teil des Stannochlorids durch Oxydation in Stannichlorid verwandelt:

$$3SnCl_2 + H_2O + O = SnCl_4 + 2Sn(OH)Cl.$$

Wenn die Krystalle erhitzt werden, so schmelzen sie bei ungefähr 40°, und wenn sie stärker erhitzt werden, so erleiden

sie eine teilweise Zersetzung unter Bildung von Zinnoxyd und Salzsäure:

$$SnCl_2 + H_2O = SnO + 2HCl.$$

Stannochlorid geht ausserordentlich leicht durch Aufnahme von Chlor in Stannichlorid über. Diese Wirkung zeigt sich z. B., wie wir gesehen haben, in seiner Einwirkung auf Merkurichlorid und Merkurochlorid. Es reduziert das erstere zunächst zu Merkurochlorid und dann zu metallischem Quecksilber:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = 2HgCl + SnCl_4;$$
$$2HgCl + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Stannochlorid ist ein ausgezeichnetes Beizmittel und findet als solches in der Färberei ausgedehnte Anwendung. Es vereinigt sich mit anderen Chloriden zu Doppelchloriden von der allgemeinen Formel $SnCl_2 . 2MCl$ oder M_2SnCl_4, die den Salzen einer unbekannten Stannosäure H_2SnO_2 entsprechend zusammengesetzt sind.

Stannichlorid, Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, entsteht durch direkte Einwirkung von Chlor auf Zinn. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 114° siedet. Das spezifische Gewicht des Dampfes entspricht der Formel $SnCl_4$. An der Luft bildet es infolge der Einwirkung der Feuchtigkeit Dämpfe. Es ist seit langer Zeit bekannt unter dem Namen *spiritus fumans Libavii*, wie es wegen der genannten Eigenschaft und nach seinem Entdecker Libavius genannt wurde. Es vereinigt sich mit Wasser und bildet eine Anzahl krystallisierter Hydrate. Wenn seine Lösung in Wasser gekocht wird, so wird Zinnsäure ausgeschieden:

$$SnCl_4 + 3H_2O = H_2SnO_3 + 4HCl.$$

Wahrscheinlich entsteht zuerst die normale Säure $Sn(OH)_4$, und diese zerfällt dann in Wasser und die gewöhnliche Säure:

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl;$$
$$Sn(OH)_4 = SnO(OH)_2 + H_2O.$$

Stannichlorid findet als Beizmittel Anwendung. Mit anderen Chloriden bildet es *Chlorostannate* von der allgemeinen Formel M_2SnCl_6 oder $SnCl_4 . 2MCl$. Das bekannteste derselben ist das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2SnCl_6$, das sogenannte *Pinksalz*. Dasselbe findet in der Kattundruckerei Anwendung. Aehnliche Fluorverbindungen, die sogenannten *Fluostannate*, z. B. K_2SnF_6, Na_2SnF_6, sind ebenfalls leicht darzustellen.

Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$, ist nicht bekannt. Wenn eine Lösung von Stannochlorid mit Kaliumkarbonat behandelt wird, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $H_2Sn_2O_3$. Diese Verbindung ist ein Derivat des Hydroxyds $Sn(OH)_2$ und die Konstitution derselben wird wahrscheinlich durch die Formel HO—Sn—O—Sn—OH ausgedrückt. Sie verliert leicht Wasser und verwandelt sich in *Stannochlorid* oder Zinnmonoxyd, SnO, ein Pulver von schwarzer Farbe.

Stannihydroxyd, $Sn(OH)_4$, entsteht vielleicht, wenn eine Lösung von Stannichlorid in Wasser gekocht wird. Der entstehende Niederschlag hat jedoch die Zusammensetzung H_2SnO_3. Dies ist die sogenannte *Zinnsäure*. Einen Niederschlag von Zinnsäure erhält man auch, wenn man die Lösung eines Stannats mit der zur Zersetzung gerade hinreichenden Menge einer Säure behandelt. Für Salzsäure wird die Zersetzung durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Na_2SnO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SnO_3.$$

Die so dargestellte Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie in den ätzenden Alkalien. Mit den Alkalien bildet sie Stannate, z. B. *Natriumstannat*, Na_2SnO_3, und Kaliumstannat, K_2SnO_3. Das erstere wird im grossen dargestellt und ist unter dem Namen *Präpariersalz* bekannt.

Metazinnsäure. — Wenn Zinn mit konzentrierter Salpetersäure behandelt wird, so wird es in ein weisses Pulver

verwandelt, welches in Wasser und in Säuren unlöslich ist, aber doch, wie es scheint, ein Hydroxyd des Zinns von derselben Zusammensetzung ist wie die Zinnsäure. Es ist die sogenannte *Metazinnsäure*. Sie bildet mit den Alkalien Salze, die in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung von den Stannaten wesentlich verschieden sind, die sogenannten *Metastannate*. Man kennt zwei Natriumsalze, eins von der Formel $Na_2Sn_5O_{11}$ und eins von der Formel $Na_2Sn_9O_{19}$. Sie leiten sich wahrscheinlich von Säuren ab, die den Polykieselsäuren vergleichbar sind und als Polyzinnsäuren bezeichnet werden können. Welches die Zusammensetzung der Metazinnsäure ist, ist nicht genau bekannt. Wenn sie erhitzt wird, verwandelt sie sich in das Oxyd SnO_2. Mit konzentrierter Salzsäure behandelt, verwandelt sie sich in eine Verbindung, welche Chlor enthält und in Wasser löslich ist, und die Lösung enthält Stannichlorid. Wenn diese Lösung mit Schwefelsäure behandelt wird, so wird Stannisulfat gefällt, und wenn die Lösung gekocht wird, so wird dieses Salz unter Abscheidung von Zinnzäure zersetzt.

Stannooxyd oder Zinnmonoxyd, SnO, entsteht aus dem entsprechenden Hydroxyd, wenn dasselbe in einem Strom von Kohlendioxyd erhitzt wird. Wenn eine Lösung von Stannochlorid mit Aetznatron behandelt wird, so scheidet sich zuerst Stannohydroxyd aus und dieses löst sich in einem Ueberschuss von Aetznatron auf. Wenn die Lösung gekocht wird, so scheidet sich schwarzes Stannooxyd in krystallinischer Form aus. Wird Stannooxyd an der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verwandelt sich in Stannioxyd.

Stannioxyd oder Zinndioxyd, SnO_2, ist, wie bereits gesagt wurde, die Hauptform, in welcher das Zinn in der Natur vorkommt. Dieses Mineral, der sogenannte Zinnstein, kommt hauptsächlich in Cornwall in England, auf den ostindischen Inseln Banka und Biliton, sowie in Malakka vor.

Es krystallisiert im quadratischen System und hat eine braune bis schwarze Farbe. Es entsteht als weisses Pulver, wenn Zinn in der Luft verbrannt wird und wenn die verschiedenen Arten des Zinnhydroxyds erhitzt werden. Es ist unschmelzbar und wird von konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure dagegen verwandelt es in eine gallertartige Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser Stannioxyd ausgeschieden wird.

Stannosulfid, SnS, welches man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Stannochlorid erhält, ist ein braunschwarzes Pulver. Mit löslichen Sulfiden und Schwefel oder mit einem löslichen Polysulfid behandelt löst es sich unter Bildung eines Sulfostannats:

$$SnS + (NH_4)_2S + S = (NH_4)_2SnS_3;$$
$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3.$$

Stannisulfid, SnS_2. — Diese Verbindung erhält man im krystallisierten Zustand, wenn man Zinnfeile mit Schwefel und trockenem Ammoniumchlorid erhitzt, im amorphen Zustand durch Behandlung von Stannichlorid mit Schwefelwasserstoff. Das erstere ist eine goldgelbe krystallinische Substanz, das letztere ein gelbes Pulver. Die krystallinische Varietät ist das sogenannte *Musivgold*. Wenn es stark erhitzt wird, so verwandelt es sich in Stannosulfid. Die gefällte Varietät löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure und wird durch konzentrierte Salpetersäure in Metazinnsäure verwandelt. Die krystallinische Varietät ist nicht löslich in Salzsäure und wird von Salpetersäure nur wenig angegriffen. Die krystallinische Varietät, das sogenannte Musivgold, wird als Malerfarbe, namentlich zum Bronzieren benutzt. Stannisulfid löst sich leicht in den löslichen Hydrosulfiden zu *Sulfostannaten*:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3;$$
$$SnS_2 + K_2S = K_2SnS_3.$$

Die Sulfostannate sind den Stannaten vollkommen analog zusammengesetzt. Sie enthalten an der Stelle von drei Atomen Sauerstoff drei Atome Schwefel. Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier nochmals auf die Analogie zwischen den Stannaten, den Sulfostannaten, den Chlorostannaten und den Fluostannaten hinzuweisen, obgleich diese Verbindungen schon bei verschiedenen anderen Gelegenheiten verglichen worden sind. Es sind sämtlich leicht darzustellende und wohl charakterisierte Verbindungen. Es mögen hier die Formeln einiger Vertreter dieser vier Klassen von Verbindungen zusammengestellt werden:

K_2SnO_3	K_2SnS_3	K_2SnCl_6	K_2SnF_6
Na_2SnO_3	Na_2SnS_3	Na_2SnCl_6	Na_2SnF_6.

Wenn die Lösung eines Sulfostannats mit einer Säure behandelt wird, so entsteht ein gelber Niederschlag. Derselbe wird dunkler, und wenn er abfiltriert und getrocknet wird, so bildet er eine graue Masse. Man nimmt an, dass dies die Sulfozinnsäure, H_2SnS_3, ist. Sie zerfällt leicht in Schwefelwasserstoff und Zinnsulfid.

Stannosalze und Stannisalze. — Das Zinn bildet mit Säuren einige Salze, doch sind dieselben nicht besonders gut charakterisiert, und die Stannisalze werden leicht durch Wasser zersetzt. *Stannosulfat*, $SnSO_4$, wird durch Lösen von Zinn in warmer konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. *Stannisulfat*, $Sn(SO_4)_2$, wird durch Schwefelsäure aus einer verdünnten Lösung von Stannichlorid gefällt. Es wird durch heisses Wasser unter Bildung von Zinnsäure zersetzt.

Reaktionen, welche für die chemische Analyse wichtig sind. — Die Reaktionen mit Schwefelwasserstoff und das Verhalten der gefällten Sulfide, wenn dieselben mit Ammoniumsulfid oder mit Polysulfiden behandelt werden, werden stets für analytische Zwecke benutzt, wenn Zinn gegenwärtig ist.

Die reduzierende Wirkung der Stannoverbindungen dient zur Unterscheidung derselben von den Stanniverbindungen. Das Verhalten der Lösungen von Stanno- und Stanniverbindungen gegen ätzende Alkalien ist oben erklärt worden. Die *Karbonate der Alkalimetalle* fällen die Hydroxyde, und diese lösen sich nicht in einem Ueberschuss des Karbonats. Metallisches *Zink* scheidet aus der Lösung einer Zinnverbindung das Zinn in Gestalt einer schwammigen Masse aus. Wenn die Ausscheidung in einem Platingefäss bewirkt wird, so wird das Platin nicht gefärbt. Hierdurch kann das Zinn von Antimon unterschieden werden. Dasselbe wird unter denselben Umständen reduziert, aber es setzt sich als ein schwarzer Ueberzug auf dem Platin ab.

Blei, Pb (A.G. 206.4).

Allgemeines. — Die basischen Eigenschaften des Bleis sind stärker und die sauren Eigenschaften schwächer als die des Zinns. Die Hauptverbindungen desselben sind diejenigen, in denen es die Rolle eines basenbildenden Elementes spielt. Die Verbindungen, in denen es vierwertig ist, wie PbO_2, sind verhältnismässig unbeständig, und wenn dieselben mit Säuren behandelt werden, so gehen sie leicht in diejenigen Verbindungen über, in denen das Blei zweiwertig ist. So gibt das Bleidioxyd selbst, wenn es mit Säuren behandelt wird, leicht Sauerstoff ab und bildet Salze von zweiwertigem Blei.

Vorkommen des Bleis. — Blei kommt in der Natur als Bleisulfid, PbS, vor. Dasselbe ist unter dem Namen Bleiglanz bekannt. Andere natürliche Verbindungen des Bleis sind das Karbonat, oder Weissbleierz, $PbCO_3$, Bleiphosphat oder Pyromorphit, $Pb_3(PO_4)_2$, Bleichromat oder Chrombleierz, $PbCrO_4$, und Bleimolybdat oder Molybdänbleierz, $PbMoO_4$.

Metallurgie. — Das meiste Blei des Handels wird aus dem Sulfid gewonnen, und da das Sulfid fast immer silberhaltig ist, so muss bei der Behandlung des Erzes auf beide Metalle Rücksicht genommen werden. Wie das Silber vom Blei getrennt wird, nachdem beide Metalle aus dem Erz gewonnen sind, ist bereits unter Silber erklärt worden. Hier braucht also nur noch erklärt zu werden, in welcher Weise beide Metalle aus dem Erz gewonnen werden. Dies geschieht nach einer der beiden folgenden Methoden:

(1) Das Sulfid wird mit Eisen erhitzt. Dasselbe verbindet sich mit dem Schwefel zu Eisensulfid und das Blei wird frei.

(2) Das Sulfid wird geröstet, bis es zum Teil in Bleioxyd und zum Teil in Bleisulfat verwandelt ist. Dann wird das Gemisch unter Abschluss der Luft erhitzt. Es finden die beiden folgenden Reaktionen statt:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2;$$
$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2.$$

Das Blei wird also reduziert, während der Schwefel in Form von Schwefeldioxyd entweicht.

Eigenschaften. — Blei ist ein bläulichgraues Metall mit starkem Glanze. Es ist sehr weich und nicht sehr fest. Sein Schmelzpunkt ist 325 und sein spezifisches Gewicht 11.37. Bei hoher Temperatur verwandelt es sich in Dampf. Wenn es an der Luft erhitzt wird, namentlich im geschmolzenen Zustand, überzieht es sich mit einer Schicht Oxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert es infolge der Bildung von Suboxyd, Pb_2O, den metallischen Glanz. Die Bildung dieser Verbindung kann man leicht beobachten, wenn man ein Stück Blei mit dem Messer durchschneidet. Die frische Schnittfläche hat starken Metallglanz, allein sie wird alsbald matt und nimmt eine bläuliche Farbe an. Reines Wasser wirkt auf das Blei ein, wenn die Luft Zutritt hat, und es löst sich

etwas Blei auf. Wenn das Wasser Salze, wie Calciumkarbonat, Gyps u. s. w. gelöst enthält, oder wenn es Kohlendioxyd enthält, so wirkt es nur sehr wenig auf das Metall ein. Wasser, welches in Zersetzung begriffene organische Substanzen enthält, löst das Blei verhältnismässig leicht auf. In Salpetersäure löst sich das Blei leicht, da aber das Bleinitrat in Salpetersäure unlöslich ist, so muss man ziemlich stark verdünnte Säure benutzen. Auch konzentrierte Schwefelsäure löst etwas Blei, weshalb die rohe Schwefelsäure stets Bleisulfat enthält. Wenn die Säure mit Wasser verdünnt wird, so scheidet sich das Bleisulfat aus. Von Salzsäure wird das Blei nur wenig angegriffen, dagegen löst es sich leicht in Essigsäure. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Zink ausgeschieden. Hängt man einen Zinkstab in die Bleisalzlösung, so scheidet sich das Blei in einer zusammenhängenden krystallinischen Masse aus (Bleibraun, *arbor Saturni*). Der Vorgang besteht darin, dass das Blei durch Zink ersetzt wird. Wenn der Prozess beendet ist, so enthält die Lösung das Zinksalz der Säure gelöst, deren Bleisalz zur Ausführung des Versuches benutzt wurde. Wenn man z. B. Bleinitrat benutzt, so enthält die Lösung Zinknitrat.

Anwendungen. — Blei findet zu den verschiedenartigsten Zwecken ausgedehnte Anwendung, z. B. zur Bekleidung der Bleikammern in den Schwefelsäurefabriken, zu Eindampfpfannen für Alaun und Schwefelsäure, zu Wasserleitungsröhren, Schrot und verschiedenen Legierungen. Gewöhnliches Trinkwasser wirkt in den meisten Fällen nur sehr wenig auf das Blei der Leitungsröhren ein und es wird zu wenig Blei gelöst, als dass der Genuss des Wassers mit Gefahr verbunden sein könnte. Das Lösungsvermögen des Wassers kann jedoch durch besondere Umstände so gesteigert werden, dass das Wasser gesundheitsschädlich wird. Es ist daher zu empfehlen, bei Trinkwasserleitungen den Gebrauch bleierner Röhren vollständig zu vermeiden.

Bleichlorid, $PbCl_2$, scheidet sich als weisses Pulver aus, wenn man eine kalte Lösung eines Bleisalzes mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid versetzt. Es ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in langen nadelförmigen Krystallen aus.

Es kommt in geringer Menge in der Natur vor. Das Mineral ist unter dem Namen Cotunnit bekannt. Konzentrierte Salzsäure löst es in beträchtlicher Menge. Wenn in eine solche Lösung Chlor eingeleitet wird, so wird sie rot, und wenn sie erhitzt wird, so gibt sie Chlor ab. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich Bleidioxyd, PbO_2, aus. Die rote Lösung enthält daher wahrscheinlich ein unbeständiges Tetrachlorid, $PbCl_4$, welches durch Wärme in Bleichlorid und Chlor zerlegt wird und welches durch Behandlung mit Wasser in das entsprechende Oxyd übergeht:

$$PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl.$$

Bleijodid, PbJ_2, ist eine gelbe Substanz, welche sich aus der Lösung in glänzenden Krystallblättchen ausscheidet. Es wird aus einer Bleisalzlösung durch Kaliumjodid ausgeschieden. Es löst sich in Kaliumjodid und bildet Salze, von denen die von den Formeln $PbJ_2 . KJ$ oder $KPbJ_3$ und $PbJ_2 . 2KJ$ oder K_2PbJ_4 am genauesten untersucht sind. Es gibt auch eine Wasserstoffverbindung von der Formel H_2PbJ_4. Dieselbe entsteht, wenn man Bleijodid in Jodwasserstoffsäure löst.

Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, ist nicht bekannt. Wenn man aber ein Bleisalz mit einem löslichen Hydroxyd behandelt, so entsteht eine Verbindung, die in naher Beziehung zu diesem Hydroxyd steht. Die Zusammensetzung ist je nach der Darstellungsweise etwas verschieden, gewöhnlich entspricht sie der Formel HO—Pb—O—Pb—OH oder HO—Pb—O—Pb—O—Pb—OH.

Bleioxyde. — Das Blei bildet mit Sauerstoff die folgenden

vier Verbindungen: *Bleisuboxyd*, Pb_2O, *Bleioxyd*, PbO, *Bleisesquioxyd*, Pb_2O_3, und *Bleidioxyd*, PbO_2.

Bleisuboxyd, Pb_2O. — Diese Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt wurde, durch Einwirkung der Luft auf Blei. Sie bildet im reinen Zustand ein schwarzes Pulver. Wenn es mit Säuren behandelt wird, so entstehen Salze, indem zugleich Blei ausgeschieden wird. Wenn es z. B. mit Salzsäure behandelt wird, so entsteht Bleichlorid:

$$Pb_2O + 2HCl = PbCl_2 + H_2O + Pb.$$

Bleioxyd, PbO. — Man erhält diese Verbindung in Form eines gelben Pulvers durch Erhitzen von Bleinitrat. Das geschmolzene Bleioxyd erstarrt zu einer gelblichen oder rötlichen Masse, der sogenannten *Bleiglätte*. Dieselbe wird bei der Trennung von Silber und Blei gewonnen. Um die letzten Teile des Bleis vom Silber zu trennen, wird, wie man sich erinnern wird, die Legierung geschmolzen und Luft auf dieselbe geblasen. Das Blei verwandelt sich in Oxyd, während das Silber unverändert bleibt. Das so gewonnene Bleioxyd wird als Bleiglätte in den Handel gebracht. Das Oxyd kann in Krystallform erhalten werden, indem man eine Lösung des gewöhnlichen Oxyds in einer verdünnten Lösung von Aetznatron oder Aetzkali erhitzt, oder indem man Bleihydroxyd mit einer zum Lösen nicht hinreichenden Menge von ätzendem Alkali kocht. Im pulverisierten Zustand zieht Bleioxyd Kohlendioxyd aus der Luft an. Mit Säuren bildet es Salze, die in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit den Barium- und Strontiumsalzen haben. Mit den stärksten Basen bildet es ähnliche Salze wie das Zink. Auf der Bildung solcher Salze, sogenannter *Plumbite*, beruht die Löslichkeit des Bleioxyds und des Bleihydroxyds in den Lösungen der Hydroxyde von Kalium und Natrium:

$$Pb(OH)_2 + 2KOH = Pb(OK)_2 + 2H_2O.$$

Mit Siliciumdioxyd erhitzt bildet es ein leicht schmelzbares

Silikat. Bleioxyd dient zur Fabrikation von Flintglas (s. Glas), findet in der Glasmalerei und der Porzellanmalerei Anwendung und dient zur Darstellung von Bleisalzen, namentlich eines Bleiacetats, des sogenannten »Bleizuckers«.

Bleisesquioxyd, Pb_2O_3, erhält man als rotgelbes Pulver, wenn man eine Lösung von Bleiacetat und Aetznatron mit Natriumhypochlorit behandelt. Die Konstitution dieser Verbindung ist nicht bekannt. Vielleicht ist sie das Bleisalz der Bleisäure, $PbO{<}^{O}_{O}{>}Pb$. Die Bleisäure selbst würde $PbO{<}^{OH}_{OH}$ sein.

Bleidioxyd, PbO_2, erhält man durch Behandlung von *Mennige* mit verdünnter Salpetersäure. Mennige hat die Zusammensetzung Pb_3O_4. Wenn dieselbe mit Salpetersäure behandelt wird, so löst sich ein Teil derselben und Bleidioxyd bleibt zurück:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Bleidioxyd entsteht im allgemeinen durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die niederen Oxyde des Bleis. Eine der besten Darstellungsarten besteht darin, dass man Bleiacetat mit einer filtrierten Lösung von Chlorkalk behandelt. Es ist ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver. Wenn es erhitzt wird, so gibt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab. Es gibt denselben auch leicht an andere Substanzen ab. Auf Salzsäure übt es dieselbe Wirkung aus wie Mangandioxyd, d. h. es entsteht Bleichlorid und freies Chlor:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Wahrscheinlich entsteht zuerst das Tetrachlorid und dieses zerfällt in das Dichlorid und freies Chlor. Wenn das Dioxyd mit kalter Salzsäure behandelt wird, so löst es sich und wenn diese Lösung erwärmt wird, so gibt sie Chlor ab. Aetzende Alkalien scheiden Bleidioxyd aus dieser Lösung aus.

Bleidioxyd löst sich in einer konzentrierten Aetzkalilösung und bildet ein Salz von der Formel K_2PbO_3 oder $PbO\begin{smallmatrix}/OK\\ \backslash OK\end{smallmatrix}$, entsprechend dem Kaliumstannat, K_2SnO_3, Kaliumsilikat, K_2SiO_3, Kaliumkarbonat, K_2CO_3, u. s. w. Auch andere Salze, die sich von der Säure $PbO(OH)_2$ ableiten, sogenannte *Plumbate*, sind bekannt.

Mennige, rotes Bleioxyd, Pb_3O_4. — Wenn Bleioxyd an der Luft erhitzt wird, so verwandelt es sich durch Aufnahme von Sauerstoff in die sogenannte Mennige. Die Zusammensetzung der käuflichen Mennige ist etwas schwankend, doch weicht sie in der Regel nicht viel von der durch die Formel Pb_3O_4 ausgedrückten ab. Wenn das Oxyd langsam erhitzt wird, so entspricht die Menge des Sauerstoffs, welche es aufnimmt, der angeführten Formel. Die Mennige hat je nach der Darstellungsweise eine rote bis gelbliche Farbe. Wenn sie erhitzt wird, so wird sie dunkel, beim Erkalten kommt aber die rote Farbe wieder zum Vorschein. Wenn sie stark erhitzt wird, so verliert sie Sauerstoff und geht in Bleioxyd über:

$$Pb_3O_4 = 3PbO + O.$$

Wenn sie mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, so entsteht Bleinitrat und Bleidioxyd bleibt zurück. Ueber die Beziehung, in welcher Mennige zu den übrigen Oxyden des Bleis steht, lässt sich nichts bestimmtes sagen. Das chemische Verhalten derselben spricht dafür, dass sie nicht ein Gemenge, sondern eine chemische Verbindung ist. Verdünnte Essigsäure löst Mennige nicht, während sie Bleioxyd löst. Vielleicht ist sie das Bleisalz der normalen Bleisäure, $Pb(OH)_4$, was durch die Formel $Pb\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>Pb \\ \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>Pb\right.$ auszudrücken sein würde. Zu Gunsten dieser Ansicht lässt sich die Thatsache geltend

machen, dass eine ähnliche Verbindung wie Mennige entsteht, wenn eine Lösung von Kaliumplumbat mit einer Lösung von Bleioxyd in Kaliumhydroxyd behandelt wird. In der Lösung hat das Kaliumsalz vermutlich die der Formel $\mathrm{Pb}\begin{cases}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{OK}\\ \mathrm{OK}\end{cases}$ entsprechende Konstitution. Wenn dieselbe mit Bleioxyd behandelt wird, so muss das entsprechende Bleisalz entstehen. Mennige dient als Anstrichfarbe und findet wie Bleioxyd in der Glasfabrikation, als Flussmittel bei der Porzellanfabrikation u. s. w. Anwendung.

Bleisulfid, PbS. — Das natürliche Bleisulfid, der sogenannte Bleiglanz, ist diejenige Verbindung des Bleis, welche hauptsächlich zur Gewinnung des Metalls dient. Künstlich erhält man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Bleisalzss. Wenn es, wie beim Rösten des Bleiglanzes, unter Luftzutritt erhitzt wird, so entweicht der Schwefel in Form von Schwefeldioxyd und das Blei verwandelt sich in das Oxyd. Es löst sich in konzentrierter Salzsäure und durch konzentrierte Salpetersäure wird es in das Sulfat verwandelt. Wenn man in eine schwach saure Lösung von Bleichlorid Schwefelwasserstoff einleitet, so wird eine Verbindung von Blei, Schwefel und Chlor gefällt, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $3PbS.PbCl_2$ entspricht. Dieselbe hat je nach Umständen eine rote oder gelbe Farbe.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$. — Das Nitrat erhält man leicht durch Lösen von Blei, Bleioxyd oder Bleikarbonat in Salpetersäure. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert leicht. Es ist schwer löslich in verdünnter und unlöslich in konzentrierter Salpetersäure, zeigt also in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten wie Bariumnitrat. Wenn es erhitzt wird, so verwandelt es sich unter Abgabe von NO_2 in Bleioxyd.

Bleikarbonat, $PbCO_3$. — Das Karbonat kommt als Weissbleierz in der Natur vor. Es krystallisiert in denselben Formen wie Bariumkarbonat und diejenige Varietät des Calciumkarbonats, welche als Arragonit bezeichnet wird. Es lässt sich darstellen, indem man Bleinitrat zu einer Lösung von Ammoniumkarbonat hinzufügt. Wenn dagegen Bleisalzlösungen mit den normalen Karbonaten der Alkalimetalle behandelt werden, so entstehen stets basische Bleikarbonate. Wenn eine Lösung von Bleinitrat mit einem Ueberschuss von Natriumkarbonat versetzt wird, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung HO—Pb—O—CO—O—Pb—O—CO—O—Pb—OH oder $3PbO . 2CO_2 + H_2O$. Die Salze, welche man gewöhnlich erhält, sind noch komplizierter zusammengesetzt, als dieses, allein die Beziehungen, in denen sie zu Bleioxyd und Kohlensäure stehen, sind von derselben Art. Basisches Bleikarbonat findet unter dem Namen *Bleiweiss* eine ausgedehnte Anwendung als Anstrichfarbe. Es wird nach verschiedenen Methoden dargestellt, von denen die wichtigsten die folgenden sind:

(1) *Die holländische Methode.* — Dieselbe besteht darin, dass man spiralförmig aufgewundene Bleiplatten der Einwirkung von Essigsäure, Luft und Kohlendioxyd aussetzt, welches letztere sich aus verwesenden organischen Substanzen entwickelt. Die Bleispiralen werden in irdene Gefässe gesetzt, auf deren Boden sich verdünnte Essigsäure befindet, ohne dass dieselbe jedoch mit dem Blei in Berührung kommt. Die so beschickten Gefässe werden in Pferdemist eingebettet. Infolge der durch die Verwesung entwickelten Wärme verdunstet die Essigsäure und verwandelt das Blei in basisches Acetat. Das durch die Verwesung erzeugte Kohlendioxyd verwandelt das basische Acetat in basisches Karbonat. Die frei werdende Essigsäure verwandelt dann einen weiteren Teil des Bleis in basisches Acetat.

(2) *Die französische Methode.* — Nach dieser Methode

wird eine Lösung von basischem Bleiacetat bereitet, indem man eine Lösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd behandelt. Aus dieser Lösung wird durch Einleiten von Kohlendioxyd ein basisches Karbonat ausgeschieden. Das Kohlendioxyd wird gewöhnlich durch Verbrennen von Koks erzeugt.

(3) *Die englische Methode.* — Dieselbe ist eine Abänderung der französischen Methode und besteht darin, dass man Kohlendioxyd über befeuchtete und mit ungefähr 1 Prozent Bleiacetat vermischte Bleiglätte leitet. Auch bei Anwendung dieser Methode wird wahrscheinlich das Blei zuerst in basisches Acetat verwandelt, welches dann durch das Kohlendioxyd zersetzt wird, so dass eine geringe Menge des Acetats genügt, um eine grosse Menge Oxyd in Karbonat zu verwandeln.

Die Zusammensetzung des Bleiweisses ist nicht immer dieselbe. Dasjenige, welches man durch Fällen einer Lösung von basischem Bleiacetat mit Kohlendioxyd erhält, hat die Zusammensetzung $Pb(OH)_2 . 3PbCO_3$, das nach der holländischen Methode bereitete dagegen hat die Zusammensetzung $Pb(OH)_2 . 2PbCO_3$. Die Strukturformeln für diese beiden Arten sind:

$$\begin{array}{l} Pb\langle^{OH}_{\searrow} \\ \quad CO_3 \\ Pb\langle_{\searrow} \\ \quad CO_3 \\ Pb\langle_{\searrow} \\ \quad CO_3 \\ Pb\langle \\ \quad OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} Pb\langle^{OH}_{\searrow} \\ \quad CO_3 \\ Pb\langle_{\searrow} \\ \quad CO_3 \\ Pb\langle_{OH.} \end{array}$$

Das Bleiweiss hat den Mangel, dass es unter dem Einfluss von Schwefelwasserstoff schwarz wird. Infolge der Einwirkung gewisser Substanzen, die in dem Oel, mit welchem es gemischt wird, enthalten sind, wird es gelb.

Bleisulfat, $PbSO_4$, kommt als Bleivitriol oder Vitriolbleierz in der Natur vor. Man erhält es durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Schwefelsäure, sowie durch Oxydation von Bleisulfid. Es ist wie Bariumsulfat in Wasser unlöslich. Es

ist dagegen löslich in konzentrierter Schwefelsäure und daher stets in der Schwefelsäure des Handels enthalten. Salpetersäure und Salzsäure lösen es in beträchtlicher Menge. Es löst sich ferner sehr leicht in Lösungen einiger Ammoniumsalze, z. B. Ammoniumtartrat und Ammoniumacetat. Auf Rotglut erhitzt zerfällt es zum Teil unter Abgabe von Schwefeltrioxyd.

Reaktionen, welche für die chemische Analyse wichtig sind. — Die Reaktionen der Bleisalze, welche hauptsächlich in der Analyse benutzt werden, sind diejenigen mit den löslichen Hydroxyden, mit Schwefelsäure, Salzsäure, Schwefelwasserstoff, mit löslichen Karbonaten, Kaliumchromat und Kaliumdichromat. Sie sind sämtlich mit Ausnahme der beiden zuletzt genannten in diesem Kapitel erwähnt worden. Die genannten Chromate erzeugen einen Niederschlag von Bleichromat, das wie Bariumchromat in Wasser unlöslich ist.

Die Elemente der Familie V, Gruppe A sind Vanadin, Niobium, Didym und Tantal. Da sie mit den Gliedern der Gruppe B derselben Familie nahe verwandt sind, wurden sie bereits im Anschluss an die Phosphorgruppe in Kapitel XVIII behandelt. Von diesen Elementen ist das Didym am wenigsten bekannt. Dieses hat wieder mehr Aehnlichkeit mit zwei anderen Elementen, die nahezu dasselbe Atomgewicht haben, nämlich Lanthan und Cer, die den Familien III und IV angehören. Einige Worte über diese drei seltenen Elemente genügen für unsere Zwecke.

Lanthan. Cer. Didym.

Diese drei Elemente kommen gemeinsam in einigen seltenen norwegischen Mineralien, wie Cerit, Gadolinit und Allanit vor. Cerit ist ein Silikat der drei Metalle. Seine Zu-

sammensetzung entspricht der Formel $\left.\begin{matrix} Ce_4 \\ La_4 \\ Di_4 \end{matrix}\right\}(SiO_4)_3 + 3H_2O$.

Er ist wahrscheinlich ein Gemisch der drei isomorphen Silikate. Der Hauptbestandteil ist Ceriumsilikat $Ce_4(SiO_4)_3$. Die vollkommene Trennung der Bestandteile des Minerals ist eine sehr schwierige Operation.

Lanthan, La (**A.G. 138**), bildet ein dem Aluminiumoxyd entsprechend zusammengesetztes Oxyd von der Formel La_2O_3. Auch sein Chlorid ist dem Aluminiumchlorid entsprechend zusammengesetzt. Es hat die Formel $LaCl_3$. Das Metall ist in allen seinen Verbindungen dreiwertig.

Cer, Ce (**A.G. 141.2**), bildet zwei Reihen von Verbindungen. In denen der einen Reihe ist es dreiwertig, wie das Lanthan und die anderen Glieder der Aluminiumgruppe. In denen der anderen Reihe ist es vierwertig, wie Silicium und die übrigen Glieder der Siliciumgruppe. Die Formeln einiger Verbindungen der ersten Reihe sind:

$$CeCl_3,\ Ce_2O_3 \text{ und } Ce_2(SO_4)_3,$$

und die Formeln einiger Verbindungen der zweiten Reihe:

$$CeF_4,\ CeO_2,\ Ce(NO_3)_4 \text{ und } Ce(SO_4)_2.$$

Didym, Di (**A.G. 142.1**), ist bereits in Anschluss an die Glieder der Familie V, Gruppe A, mit denen es in mancher Hinsicht Aehnlichkeit hat, erwähnt worden (S. 407). In den meisten seiner Verbindungen ist es jedoch dreiwertig. Die Formeln einiger seiner Verbindungen sind die folgenden:

$$DiCl_3,\ Di_2O_3,\ Di(NO_3)_3,\ Di_2(SO_4)_3,\ Di_2(CO_3)_3.$$

Auch ein Oxyd von der Formel Di_2O_5 ist, wie es scheint, dargestellt worden. Falls dies durch weitere Untersuchungen bestätigt werden sollte, so könnte man auf Grund dieser Thatsache das Didym mit den Elementen der Familie V, Gruppe A, in die es nach seinem Atomgewicht fällt, zusammenstellen.

EINUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie VI, Gruppe A: Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran.

Allgemeines. — Am Ende von Kapitel XIV wurden im Anschluss an die Elemente der Schwefelgruppe die vier Elemente, welche den Gegenstand dieses Kapitels bilden, kurz erwähnt, weil sie in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Schwefel haben. Diese Aehnlichkeit zeigt sich, wie dort gesagt wurde, darin, dass sie Säuren von den Formeln H_2CrO_4, H_2MoO_4, H_2WO_4 und H_2UO_4, sowie Oxyde von den Formeln CrO_3, MoO_3, WO_3 und UO_3 bilden. Ferner wurde hervorgehoben, dass, wenn diese Säuren Sauerstoff verlieren, Verbindungen entstehen, welche nur in geringem Grade oder gar nicht den Charakter von Säuren haben. Die niederen Oxyde des Chroms bilden Salze mit Säuren und dieselben haben Aehnlichkeit mit den Salzen des Aluminiums, des Eisens und des Mangans. Die Chromate verlieren ihren Sauerstoff sehr leicht, wenn Säuren gegenwärtig sind, mit denen das Chrom als basenbildendes Element in Verbindung treten kann. Molybdän und Wolfram bilden keine Salze dieser Art, sie können, wie es scheint, überhaupt keine Basen bilden. Das Uran andererseits bildet einige eigentümliche Salze, die sich von den gewöhnlichen Metallsalzen wesentlich unterscheiden. Es sind dies die sogenannten *Uranylsalze*, die aus den Säuren dadurch hervorgehen, dass der Wasserstoff derselben ganz oder teilweise durch die Gruppe UO_2, welche

zweiwertig ist, ersetzt wird. Das Nitrat hat z. B. die Formel $UO_2(NO_3)_2$, das Sulfat die Formel $(UO_2)SO_4$, u. s. w. Diese Salze leiten sich von der Verbindung $UO_2(OH)_2$ ab, insofern dieselbe die Rolle einer Base spielt. Sie kann nämlich auch die Rolle einer Säure spielen. Dasjenige Element der Gruppe, dessen Verbindungen in den Gewerben und im Laboratorium am meisten Anwendung findet, ist das Chrom. Wir wollen deshalb diesem vorzugsweise unsere Aufmerksamkeit zuwenden.

Chrom, Cr (A.G. 52.45).

Allgemeines. — Dieses Element bildet drei Reihen von Verbindungen, in denen es beziehungsweise zweiwertig, dreiwertig und sechswertig ist. Von diesen Verbindungen sind diejenigen, in denen es dreiwertig ist, unter gewöhnlichen Umständen am beständigsten. Einige der wichtigsten Glieder der ersten Reihe oder der *Chromoverbindungen* sind die folgenden:

$$CrCl_2,\ Cr(OH)_2,\ CrSO_4,\ CrCO_3.$$

Beispiele der zweiten Reihe, der sogenannten *Chromiverbindungen,* sind die folgenden:

$$CrCl_3,\ Cr_2O_3,\ Cr_2(SO_4)_3,\ Cr(NO_3)_3,\ KCr(SO_4)_2 + 12H_2O.$$

Die Glieder der dritten Reihe endlich leiten sich vom Oxyd CrO_3 ab und sind zum grössten Teil Salze der Säure von der Formel H_2CrO_4, der *Chromsäure*, oder einer Säure von der Formel $H_2Cr_2O_7$, der *Dichromsäure*, die in einer sehr einfachen Beziehung zur Chromsäure steht.

Die Chromoverbindungen verwandeln sich an der Luft in Chromiverbindungen und sie werden im allgemeinen leicht durch Oxydationsmittel in Chromiverbindungen verwandelt, ebenso wie die Cuproverbindungen und die Merkuroverbindungen in Cupriverbindungen und Merkuriverbindungen verwandelt werden. Wenn die Oxydation in saurer Lösung stattfindet, so ist die Grenze mit der Bildung eines Chromisalzes erreicht. Wenn sie dagegen in Gegenwart einer star-

ken Base stattfindet, so ist die Grenze mit der Bildung eines Chromats erreicht. Wenn z. B. Chromooxyd in Gegenwart von Schwefelsäure mit einem Oxydationsmittel behandelt wird, so ist das Endprodukt der Oxydation Chromisulfat:

$$CrO + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2O;$$
$$2CrSO_4 + H_2SO_4 + O = Cr_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Wenn dagegen die Oxydation in Gegenwart von Aetzkali stattfindet, so ist das Endprodukt Kaliumchromat:

$$CrO + 2KOH + O_2 = K_2CrO_4 + H_2O.$$

Wenn ein Chromat mit einer Säure behandelt wird, so strebt es sich in eine Chromiverbindung zurückzuverwandeln, und zwar muss das Chromat zu diesem Zweck Sauerstoff abgeben. Wenn z. B. Kaliumchromat in Gegenwart einer Substanz, welche Sauerstoff aufnehmen kann, mit Schwefelsäure behandelt wird, so wird Sauerstoff abgegeben und es entstehen die Sulfate von Kalium und Chrom:

$$2K_2CrO_4 + 5H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O + 3O.$$

Auf diese Beziehungen werden wir bei den einzelnen Verbindungen eingehender zurückkommen.

Vorkommen des Chroms. — Das wichtigste Chromerz ist der Chromeisenstein. Derselbe hat die Zusammensetzung $FeCr_2O_4$. Er gehört zu der Gruppe der Spinelle (s. S. 569) und ist das Eisensalz der Säure $CrO.OH$, die als metachromige Säure bezeichnet werden kann. Diese Ansicht wird durch die Formel $\begin{matrix} CrO.O \\ CrO.O \end{matrix}\!\!>\!Fe$ ausgedrückt. Ein anderes Mineral, welches Chrom enthält, ist das Rotbleierz oder Bleichromat, $PbCrO_4$. Das Metall verdankt seinen Namen (von χρῶμα, die Farbe, abgeleitet) dem Umstand, dass die meisten seiner Verbindungen gefärbt sind.

Darstellung. — Das Metall erhält man durch Elektrolyse des Chromchlorids, durch Zersetzung des Chlorids mit dampfförmigem Natrium und durch Behandlung des Chlorids mit Zink.

Eigenschaften. — Das Chrom ist eine hellgraue, krystallinische, glänzende Substanz von metallischem Ansehen, oder es besteht aus mikroskopischen glänzenden Rhomboëdern von zinnweiser Farbe. Es ist sehr hart und schwer schmelzbar. Wenn es an der Luft erhitzt wird, so oxydiert es sich sehr langsam, in der Flamme des Knallgasgebläses dagegen verbrennt es zu Chromoxyd Cr_2O_3. Es wird leicht von Salzsäure gelöst. Auch löst es sich in heisser, aber nicht in kalter Schwefelsäure. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen. Durch Behandlung mit Kaliumsalzen, die leicht ihren Sauerstoff abgeben, wie das Nitrat und das Chlorat, wird es in Kaliumchromat verwandelt.

Chromochlorid, $CrCl_2$, erhält man durch Lösen des Metalls in Salzsäure und durch sorgfältiges Erhitzen von Chromichlorid in einem Strom von Wasserstoff. Es bildet weisse Krystalle, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen. Diese Lösung nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und die Verbindung verwandelt sich in andere, die zur Reihe der Chromiverbindungen gehören. Die anderen Chromoverbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten.

Chromichlorid, $CrCl_3$. — Diese Verbindung stellt man durch Lösen von Chromihydroxyd, $Cr(OH)_3$, in Salzsäure dar. Die Lösung hat eine dunkelgrüne Farbe. Wenn sie eingedampft wird, so scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung $CrCl_3 + 6H_2O$ aus. Wenn dieselben an der Luft erhitzt werden, so erleiden sie dieselbe Zersetzung wie Aluminiumchlorid. Das Produkt, welches zurückbleibt, ist Chromioxyd:

$$2CrCl_3 + 3H_2O = Cr_2O_3 + 6HCl.$$

Wenn dagegen das krystallisierte Chlorid in einer Atmosphäre von Chlor oder Chlorwasserstoff erhitzt wird, so wird das Wasser abgegeben und es entsteht das wasserfreie Chlorid, welches eine schöne rötlichviolette Farbe hat. Dieses löst

sich in Wasser mit grüner Farbe. Wenn aber das so dargestellte trockene Chlorid sublimiert wird, so verdichtet es sich in glänzenden Blättchen von derselben Farbe, und diese Varietät ist in Wasser und Säuren unlöslich. Von kochenden Alkalien wird sie nur langsam angegriffen. Diese unlösliche krystallinische Varietät des Chlorids lässt sich auch in derselben Weise darstellen wie das Aluminiumchlorid, d. h. durch Ueberleiten von Chlor über ein erhitztes Gemenge von Kohle und Chromioxyd. Obwohl man es als unlöslich bezeichnet, löst es sich doch in kochendem Wasser nach und nach auf. Auch wenn es eine sehr geringe Menge Chromochlorid enthält, so löst es sich leicht und bildet eine Lösung von grüner Farbe.

Chromichlorid vereinigt sich wie Aluminiumchlorid mit anderen Chloriden zu Doppelchloriden, die den Chloraluminaten entsprechend zusammengesetzt sind. Beispiele von diesen Verbindungen sind $CrCl_3 . KCl$ oder $KCrCl_4$, $CrCl_3 . 2KCl$ oder K_2CrCl_6 und $CrCl_3 . 3KCl$ oder K_3CrCl_6.

Chromohydroxyd, $Cr(OH)_2$, entsteht als braungelber Niederschlag, wenn man eine Lösung von Chromochlorid mit Aetzkali versetzt. Wenn es erhitzt wird, verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser und Wasserstoff in Chromioxyd:

$$2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2O + H_2.$$

Chromihydroxyd, $Cr(OH)_3$. — Wenn man die Lösung eines Chromisalzes mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein hellblauer voluminöser Niederschlag von der Zusammensetzung $Cr(OH)_3 + 2H_2O$. Wenn derselbe abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird, so verliert er Wasser und geht in das Hydroxyd über. Dieses wird durch Hitze leicht in eine Verbindung von der Formel $CrO . OH$ und schliesslich in Chromioxyd, Cr_2O_3, verwandelt. Die grünen Niederschläge, welche in Lösungen von Chromisalzen durch Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugt werden, enthalten stets etwas von dem Alkalimetall gebunden.

Chromihydroxyd löst sich wie Aluminiumhydroxyd in den löslichen Hydroxyden zu sogenannten Chromiten, die sich von der Säure CrO.OH ableiten. Die Reaktion mit Kaliumhydroxyd wird z. B. durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Cr\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + KOH = Cr\begin{cases}O\\OK\end{cases} + 2H_2O.$$

Wenn eine Lösung von Kalium- oder Natriumchromit gekocht wird, so wird das Salz zersetzt und Chromihydroxyd ausgeschieden. Der Niederschlag enthält allerdings stets etwas von dem Alkalimetall gebunden. In dieser Hinsicht zeigen also Aluminium und Chrom ein verschiedenes Verhalten gegen die löslichen Hydroxyde.

Es ist bereits erwähnt worden, dass man den Chromeisenstein, $(CrO.O)_2Fe$ als das Eisensalz von derselben Konstitution wie das erwähnte Kaliumsalz betrachtet.

Ein anderes Hydroxyd, welches man durch Zusammenschmelzen von Kaliumdichromat und Borsäure erhält, hat die Formel $Cr_2O(OH)_4$ oder $Cr_4O_3(OH)_6$. Es ist das sogenannte *Guignet's-Grün*. Die Beziehung zwischen dem normalen Hydroxyd und diesen Verbindungen ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O(OH)_4 + H_2O;$$
$$4Cr(OH)_3 = Cr_4O_3(OH)_6 + 3H_2O.$$

Chromioxyd, Cr_2O_3, erhält man durch Erhitzen der Hydroxyde oder durch Erhitzen eines Gemisches von Kaliumdichromat und Schwefel. Der Schwefel wird oxydiert und bildet mit dem Kalium Kaliumsulfat, während das Chrom zu Chromoxyd, Cr_2O_3, reduziert wird. Es kann im krystallinischen Zustand erhalten werden. Gewöhnlich erhält man es in Form eines grünen Pulvers. Das stark geglühte Oxyd ist in Säuren fast unlöslich, dagegen löst es sich in geschmolzenem Kaliumsulfat. Es erteilt dem Glas eine grüne Farbe und findet in der Porzellanmalerei Anwendung.

Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$, erhält man durch Lösen des Hydroxyds in konzentrierter Schwefelsäure. Aus der Lösung scheiden sich purpurrote Krystalle von der Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 + 15H_2O$ aus. Wird die Lösung dieses Salzes gekocht, so nimmt sie eine grüne Farbe an und es scheiden sich keine Krystalle aus derselben aus. Nach einiger Zeit jedoch wird sie wieder purpurrot und es scheiden sich die Krystalle aus. Andere Chromsalze zeigen ein ähnliches Verhalten. Sie existieren in zwei Varietäten, einer krystallisierten von purpurroter Farbe und einer nicht krystallisierten von grüner Farbe. Die krystallisierten Salze werden durch Kochen in die nicht krystallisierten verwandelt, und die letzteren verwandeln sich beim Stehen der Lösung wieder in die ersteren.

Chromalaune. — Chromisulfat verbindet sich wie Aluminiumsulfat mit anderen Sulfaten, wie Kaliumsulfat, Natriumsulfat und Ammoniumsulfat zu Doppelsalzen, die wie der gewöhnliche Alaun krystallisieren. Sie haben auch sämtlich denselben Wassergehalt wie dieser:

Chromalaun	$KCr(SO_4)_2$	$+ 12H_2O$
Natriumchromalaun . . .	$NaCr(SO_4)_2$	$+ 12H_2O$
Ammoniumchromalaun . .	$(NH_4)Cr(SO_4)_2$	$+ 12H_2O$.

Die Kaliumverbindung, den sogenannten Chromalaun, erhält man, wenn man zu einer Lösung von Kaliumdichromat, welche Schwefelsäure enthält, ein Reduktionsmittel, z. B. Alkohol oder Schwefeldioxyd hinzufügt. Wenn die Lösung erhitzt wird, so wird sie grün und es scheiden sich keine Krystalle aus derselben ab. Lässt man sie aber einige Zeit stehen, so verändert sie die Farbe und es scheiden sich purpurrote Krystalle von Chromalaun aus. Diese Umwandlung kann dadurch beschleunigt werden, dass man einige Krystalle des Salzes in die konzentrierte grüne Lösung bringt. Die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Kaliumdichromat wird

im Folgenden noch eingehender erörtert werden. Das Salz findet in der Färberei und in der Gerberei Anwendung.

Chromsäure und Chromate. — Wenn Chromoverbindungen und Chromiverbindungen in Gegenwart von Basen oxydiert werden, so werden sie, wie bereits erwähnt wurde, in Chromate verwandelt. Diese Salze leiten sich von einer Säure von der Formel H_2CrO_4 ab. Dieselbe ist jedoch nicht bekannt. Wenn sie aus einem ihrer Salze ausgeschieden wird, so zerfällt sie in Chromtrioxyd, CrO_3, und Wasser, ebenso wie die Kohlensäure in Kohlendioxyd und Wasser und die schweflige Säure in Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt. Den Ausgangspunkt für die Darstellung der Chromate und verwandter Verbindungen bildet der Chromeisenstein. Derselbe wird fein gemahlen, mit Aetzkali und gebranntem Kalk innig vermischt und dann in flachen Oefen in Berührung mit der Luft erhitzt. Unter diesen Umständen wird die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft bewirkt. Das Eisen wird in Eisenoxyd verwandelt und das Chrom bildet mit dem Calcium und dem Kalium die entsprechenden Chromate, $CaCrO_4$ und K_2CrO_4. Wenn die Masse mit Wasser behandelt wird, so lösen sich diese Salze auf, während das Eisenoxyd ungelöst bleibt. Durch Behandlung der Lösung mit Kaliumsulfat wird dann das Calciumsalz ebenfalls in das Kaliumsalz verwandelt. Die Vorgänge werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$2(CrO_2)_2Fe + 8KOH + 7O = 4K_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 4H_2O;$$
$$2(CrO_2)_2Fe + 4CaO + 7O = 4CaCrO_4 + Fe_2O_3;$$
$$CaCrO_4 + K_2SO_4 = K_2CrO_4 + CaSO_4.$$

Da das Kaliumchromat in Wasser leicht löslich und daher schwer zu reinigen ist, wird es in das Dichromat verwandelt, welches weniger leicht löslich ist und gut krystallisiert. Die Umwandlung wird leicht durch Hinzufügen der erforderlichen Menge einer verdünnten Säure bewerkstelligt. Für Salpeter-

säure wird der Vorgang durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2K_2CrO_4 + 2HNO_3 = K_2CrO_7 + 2KNO_3 + H_2O.$$

Dieses Salz wird im grossen fabriziert und bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Chromverbindungen.

Kaliumchromat, K_2CrO_4, ist eine hellgelbe krystallisierte Substanz, die in Wasser leicht löslich ist. Es ist mit Kaliumsulfat isomorph. Durch Säuren wird es in der angegebenen Weise in das Dichromat verwandelt.

Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$. — Dieses Salz krystallisiert in grossen triklinen Tafeln. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in zehn Teilen Wasser. In heissem Wasser ist es viel leichter löslich. Wenn es erhitzt wird, so schmilzt es zunächst, ohne eine Veränderung zu erleiden, bei Weissglut dagegen zerfällt es in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff:

$$2K_2Cr_2O_7 = 2K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3O.$$

Eine ähnliche Zersetzung erleidet es, aber viel leichter, wenn es mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird. In diesem Falle bildet das Chromoxyd mit der Säure Chromisulfat und dieses vereinigt sich mit dem Kaliumsulfat zu Chromalaun:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 2KCr(SO_4)_2 + 4H_2O + 3O.$$

Der Ueberschuss von Sauerstoff über die zur Bildung des Alauns und des Wassers erforderliche Menge wird frei. Dasselbe findet in Gegenwart von Reduktionsmitteln statt. Ein Molekül des Dichromats gibt drei Atome Sauerstoff ab. In Gegenwart von Schwefeldioxyd z. B. findet der folgende Vorgang statt:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3SO_2 = 2KCr(SO_4)_2 + 3H_2SO_4 + H_2O.$$

Ein Molekül des Dichromats verwandelt also drei Moleküle schweflige Säure, H_2SO_3, in drei Moleküle Schwefelsäure, H_2SO_4.

Die reduzierende Wirkung des Alkohols beruht auf der

durch die folgende Gleichung ausgedrückten Wirkung des Sauerstoffs auf Alkohol:

$$\underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} + O = \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + H_2O.$$

Zur Verwandlung eines Moleküls Alkohol in Aldehyd ist ein Atom Sauerstoff erforderlich. Daher oxydiert ein Molekül des Dichromats drei Moleküle Alkohol zu Aldehyd:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3C_2H_6O = 2KCr(SO_4)_2 + 3C_2H_4O + 7H_2O.$$

Konzentrierte Salzsäure wird durch das Dichromat unter Entwickelung von freiem Chlor oxydiert:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 6Cl.$$

In diesem Falle sind zwei Atome Chlor zur Bildung des Kaliumchlorids und sechs Atome zur Bildung des Chromchlorids erforderlich. Die acht Wasserstoffatome, welche mit diesem Chlor verbunden sind, verbinden sich mit vier Atomen Sauerstoff des Dichromats, so dass noch drei für die Oxydation der Salzsäure übrigbleiben. Folglich macht ein Molekül Dichromat sechs Atome Chlor frei:

$$3O + 6HCl = 3H_2O + 6Cl.$$

Wenn man zu einer Lösung des Dichromats eine Lösung von Kaliumhydroxyd hinzufügt, so verwandelt sich die Farbe der Lösung infolge der Bildung des Chromats gelb:

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O.$$

Kaliumdichromat findet in den Gewerben und im Laboratorium ausgedehnte Anwendung als Oxydationsmittel. Mit Gelatine bildet es eine lichtempfindliche Masse, die durch das Licht dunkel gefärbt und unlöslich gemacht wird. Auf dieses Verhalten gründen sich verschiedene photographische Prozesse. Auch in der Färberei findet das Dichromat Anwendung.

Chromtrioxyd, CrO_3. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Kaliumchromat oder Kaliumdichromat mit konzentrierter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten diese Verbindung in Gestalt roter nadelförmiger Krystalle

aus. Dieselben lösen sich in Wasser leicht auf, und man erhält Chromate, wenn man diese Lösung neutralisiert. Wenn das Chromtrioxyd erhitzt wird, so gibt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab und verwandelt sich in Chromoxyd:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O,$$

und wenn es mit Schwefelsäure erhitzt wird, so entsteht Chromisulfat und Sauerstoff:

$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 3O.$$

Es ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, welches die meisten organischen Substanzen, mit denen es in Berührung kommt, zerstört.

Beziehungen zwischen den Chromaten und Dichromaten. — Aus dem Umstand, dass Chromtrioxyd sich mit Wasser zu Chromsäure vereinigt, einer zweibasischen Säure, deren Salze mit denen der Schwefelsäure Aehnlichkeit haben, hat man geschlossen, dass die Struktur der Chromsäure durch eine ähnliche Formel ausgedrückt wird wie die Struktur der Schwefelsäure:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} O \\ \Vert \\ HO—S—OH \\ \Vert \\ O \\ \text{oder} \\ O_2S(OH)_2 \end{array} & \qquad & \begin{array}{c} O \\ \Vert \\ HO—Cr—OH \\ \Vert \\ O \\ \text{oder} \\ O_2Cr(OH)_2. \end{array} \end{array}$$

Ebenso wie die Schwefelsäure durch Austritt von Wasser in Dischwefelsäure oder Pyroschwefelsäure verwandelt wird, so wird die Chromsäure in Dichromsäure verwandelt, und die Dichromate stehen wahrscheinlich zu den Chromaten in derselben Beziehung wie die Disulfate zu den Sulfaten. Diese Beziehung wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} SO_2{<}^{OH}_{OH} \\ SO_2{<}^{OH}_{OH} \end{array} = \begin{array}{l} SO_2{<}^{OH} \\ \quad\;\; {>}O \\ SO_2{<}_{OH} \end{array} + H_2O;$$

$$\begin{matrix} CrO_2<^{OH}_{OH} \\ CrO_2<^{OH}_{OH} \end{matrix} = \begin{matrix} CrO_2<^{OH} \\ \quad >O \\ CrO_2<_{OH} \end{matrix} + H_2O.$$

Aber weder die Chromsäure, noch die Dichromsäure ist bekannt, sondern sie zerfallen, wenn sie aus ihren Salzen ausgeschieden werden, in Chromtrioxyd und Wasser. Die Verwandlung von Kaliumchromat in Kaliumdichromat durch Behandlung mit einer Säure wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\begin{matrix} CrO_2<^{OK}_{OK} \\ CrO_2<^{OK}_{OK} \end{matrix} + \begin{matrix} HNO_3 \\ HNO_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CrO_2<^{OK}_{OH} \\ CrO_2<^{OH}_{OK} \end{matrix} + 2KNO_3;$$

$$\begin{matrix} CrO_2<^{OK}_{OH} \\ CrO_2<^{OH}_{OK} \end{matrix} = \begin{matrix} CrO_2<^{OK} \\ \quad >O \\ CrO_2<_{OK} \end{matrix} + H_2O.$$

Natriumchromat, Na_2CrO_4 und **Natriumdichromat**, $Na_2Cr_2O_7$, werden in derselben Weise wie die Kaliumverbindungen dargestellt. In der gewöhnlichen Weise dargestellt sind sie zerfliesslich, doch soll es in der letzten Zeit gelungen sein, Natriumdichromat darzustellen, welches nicht zerfliesslich ist. Es wird jetzt in grosser Menge statt des etwas kostspieligeren Kaliumsalzes dargestellt.

Bariumchromat, $BaCrO_4$, ist wie das Sulfat in Wasser unlöslich und wird aus der Lösung eines Bariumsalzes durch ein lösliches Chromat oder Dichromat ausgeschieden. Es löst sich in Salzsäure und in Salpetersäure, aber nicht in Essigsäure. Das Strontiumsalz ist in Wasser etwas, in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure leicht löslich.

Bleichromat, $PbCrO_4$, kommt in der Natur vor und wird als schöner gelber Niederschag erhalten, wenn man die

Lösung eines Bleisalzes mit einem Chromat oder Dichromat behandelt. Es findet unter dem Namen *Chromgelb* als Farbe Anwendung. Wenn es sehr stark erhitzt wird, so gibt es einen Teil seines Sauerstoffs ab. In Berührung mit oxydierbaren Substanzen gibt es seinen Sauerstoff sehr leicht ab und es wird zuweilen in der organischen Analyse statt Kupferoxyd benutzt (s. S. 676). Wenn es mit einer verdünnten Lösung von Natrium- oder Kaliumhydroxyd, die zum Lösen nicht hinreicht, behandelt wird, so verwandelt es sich in ein basisches Chromat von roter Farbe, das sogenannte *Chromrot*. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{matrix} CrO_2\langle{}^{O}_{O}\rangle Pb \\ CrO_2\langle{}^{O}_{O}\rangle Pb \end{matrix} + 2KOH = CrO_2\langle{}^{O-Pb-OH}_{O-Pb-OH} + K_2CrO_4.$$

Diese Verbindung geht durch Austritt von Wasser in Chromrot, $CrO_2\langle{}^{O-Pb}_{O-Pb}\rangle O$, über.

Bleichromat löst sich in den ätzenden Alkalien unter Bildung von Chromaten und Plumbiten vollständig auf.

Silberchromat, Ag_2CrO_4, entsteht als roter Niederschlag, wenn man Lösungen eines Chromats und eines Silbersalzes zusammengiesst.

Kaliumtrichromat, $K_2Cr_3O_{10}$, und *Kaliumtetrachromat*, $K_2Cr_4O_{13}$, erhält man durch Behandlung des Dichromats mit Salpetersäure:

$$3K_2Cr_2O_7 + 2HNO_3 = 2K_2Cr_3O_{10} + 2KNO_3 + H_2O;$$
$$2K_2Cr_2O_7 + 2HNO_3 = K_2Cr_4O_{13} + 2KNO_3 + H_2O.$$

Die Säuren, von denen sich diese Salze ableiten, stehen zur gewöhnlichen Chromsäure in ähnlicher Beziehung wie die Polykieselsäuren zur gewöhnlichen Kieselsäure.

Chromoxychlorid, Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, die dem Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, entsprechende Chromverbindung, ent-

steht aus der Chromsäure dadurch, dass die Hydroxyle durch Chlor ersetzt werden:

$$CrO_2\langle{}^{OH}_{OH}\;;\quad CrO_2\langle{}^{Cl}_{Cl}.$$

Es entsteht durch Behandlung eines Gemisches von Natriumchlorid und Kaliumdichromat mit Schwefelsäure. Wahrscheinlich entsteht durch die Einwirkung der Schwefelsäure zugleich freie Chlorwasserstoffsäure und freie Chromsäure und diese wirken in folgender Weise auf einander ein:

$$CrO_2\langle{}^{OH}_{OH} + {}^{H\,Cl}_{H\,Cl} = CrO_2\langle{}^{Cl}_{Cl} + 2H_2O.$$

Das Chromoxylchlorid ist eine dunkelrote Flüssigkeit, die bei 116° ohne Zersetzung siedet. Mit Wasser vereinigt es sich zu Chromsäure und Salzsäure, mit einem alkalischen Hydroxyd zu Salzsäure und dem entsprechenden Chromat:

$$CrO_2\langle{}^{Cl}_{Cl} + {}^{HHO}_{HHO} = CrO_2\langle{}^{OH}_{OH} + 2HCl.$$

$$CrO_2\langle{}^{Cl}_{Cl} + {}^{KOH}_{KOH} = CrO_2\langle{}^{OK}_{OK} + 2HCl.$$

Reaktionen, die für die Analyse wichtig sind. — Die Reaktionen der Chromsalze mit den *alkalischen Hydroxyden* sind bereits erklärt worden. Mit den *löslichen Karbonaten* geben sie Niederschläge, die hauptsächlich aus dem Hydroxyd bestehen, aber auch etwas Karbonat enthalten. Diese Niederschläge sind in einem grossen Ueberschuss des Karbonats löslich.

Die Lösung von Chromoxyd in einem Alkali ist grün, durch Oxydationsmittel wird sie aber infolge der Bildung eines Chromates in gelb verwandelt.

Schwefelwasserstoff fällt das Chrom aus seinen Salzen nicht. *Ammoniumsulfid* fällt Chromhydroxyd. Die Reaktion ist also dieselbe wie bei Aluminium.

Chromate geben mit Bariumsalzen und mit Bleisalzen

gelbe Niederschläge (s. Bariumchromat und Bleichromat).

Werden die Chromate mit Schwefelsäure erhitzt, so werden sie unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt. Die Einwirkung von Salzsäure auf die Chromate ist bereits erklärt worden.

In neutralen oder sauren Lösungen von Chromaten wirken Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid reduzierend und fällen das Hydroxyd mit Schwefel gemischt:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 2HCl = 2KCl + 2Cr(OH)_3 + 3S + H_2O.$$

Die Boraxperle oder Phosphorsalzperle wird durch Chromverbindungen sowohl in der Oxydationsflamme, als auch in der Reduktionsflamme grün gefärbt.

Molybdän, Mo (A.G. 95.9).

Allgemeines. — Das Molybdän ist durch die Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen von Interesse. Es bildet vier Verbindungen mit Chlor, deren Formeln $MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_4$ und $MoCl_5$ sind. Mit Sauerstoff bildet es ebenfalls vier Verbindungen, von denen die drei ersten den Chlorverbindungen entsprechend zusammengesetzt sind, die vierte entspricht dagegen nicht der vierten Chlorverbindung. Die Formeln der Sauerstoffverbindungen sind MoO, Mo_2O_3, MoO_2 und MoO_3. Die letzte entspricht dem Chromtrioxyd und bildet mit Basen die den Chromaten entsprechenden Molybdate.

Vorkommen und Darstellung. — Das Molybdän kommt in der Natur hauptsächlich als Molybdänglanz, MoS_2, und als Wulfenit oder Molybdänbleispat vor. Der letztere ist Bleimolybdat, $PbMoO_4$. In geringerer Menge kommt es auch als Trioxyd, MoO_3 (Molybdänocker) vor. Freies Molybdän erhält man, indem man die Oxyde oder die Chloride in einem Strom von Wasserstoff erhitzt.

Eigenschaften. — Molybdän ist ein sehr hartes silberweisses Metall. Sein spezifisches Gewicht ist 8.6. Es ist

sehr schwer schmelzbar, im vollkommen reinen Zustand, wie es scheint, unschmelzbar. Wenn es längere Zeit an der Luft erhitzt wird, so verwandelt es sich in das Trioxyd. Es löst sich in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser.

Chloride. — Wenn Molybdän längere Zeit in einem Chlorstrom erhitzt wird, so verwandelt es sich in das Pentachlorid, $MoCl_5$. Wenn dieses in einem Strom von Wasserstoff auf 250° erhitzt wird, so verwandelt es sich in das Trichlorid, $MoCl_3$, und wenn dieses in einem Strom von Kohlendioxyd erhitzt wird, so zerfällt es in das Dichlorid und das Tetrachlorid:

$$2MoCl_3 = MoCl_2 + MoCl_4.$$

Oxyde. — Das Endprodukt der Einwirkung von Sauerstoff oder Oxydationsmitteln auf Molybdän ist das Trioxyd, MoO_3. Man erhält dasselbe verhältnismässig leicht, wenn man Molybdänglanz, MoS_2, mit reinem Sand mischt, das Gemisch röstet und dann mit Ammoniak behandelt. Das Ammoniummolybdat, welches man auf diese Weise erhält, wird krystallisiert und dann durch Salpetersäure zersetzt. Das Oxyd ist eine in Wasser schwer lösliche krystallinische Masse von weisser Farbe. Wenn eine Lösung des Trioxyds mit Reduktionsmitteln, z. B. Natriumamalgam, behandelt wird, so entstehen niedere Oxyde, und die Reduktion hört mit der Bildung von *Molybdänsesquioxyd*, Mo_2O_3 auf. Dasselbe ist eine Substanz von schwarzer Farbe. Das *Dioxyd*, MoO_2, eine Substanz von blauer Farbe, erhält man, wenn man das Metall oder das Oxyd, Mo_2O_3, an der Luft gelinde erwärmt, oder auch, indem man das entsprechende Hydroxyd, $Mo(OH)_4$, erwärmt.

Molybdänmonoxyd, MoO, erhält man durch Behandlung einer Lösung des Dichlorids mit Aetzkali. Es hat wie das Molybdänsesquioxyd eine schwarze Farbe.

Molybdäntrisulfid, MoS_3, wird aus einer mässig kon-

zentrierten Lösung eines Molybdats durch Schwefelwasserstoff als rotbraunes Pulver ausgeschieden. Wenn es erhitzt wird, so verwandelt es sich in das *Disulfid*, MoS_2, welches dieselbe Zusammensetzung hat wie der Molybdänglanz.

Molybdänsäure und die Molybdate. — Das Molybdäntrioxyd, MoO_3, vereinigt sich mit Basen leicht zu Salzen, die den Chromaten entsprechend zusammengesetzt sind. Aus einer mit mässig verdünnter Salpetersäure versetzten Lösung von Ammoniummolybdat krystallisiert freie Molybdänsäure aus. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $H_2MoO_4 + H_2O$. Die Konstitution derselben wird vielleicht durch die Formel $MoO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ ausgedrückt, so dass sie der Tetrahydroxylschwefelsäure entsprechen würde. Die Molybdänsäure bildet nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren Verbindungen. Die letzteren sind jedoch keine Salze, sondern komplexe Säuren, die selbst wieder mit Basen Salze bilden, von denen einige eine sehr komplizierte Zusammensetzung haben. Man kennt eine Anzahl von Molybdaten von der allgemeinen Formel M_2MoO_4, in welcher M ein einwertiges Element bedeutet. Ausserdem bildet aber die Säure zahlreiche Salze von komplizierterer Zusammensetzung, die sich von Polymolybdänsäuren ableiten. So sind z. B. die folgenden Natriumsalze bekannt: Na_2MoO_4, $Na_2Mo_2O_7$, $Na_2Mo_3O_{10}$, $Na_2Mo_4O_{13}$, $Na_2Mo_8O_{25}$, $Na_2Mo_{10}O_{31}$ und $Na_6Mo_7O_{24}$. Die Beziehungen, in welchen die Säuren, von denen sich diese Salze ableiten, zu der Molybdänsäure, H_2MoO_4, stehen, ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

$$2H_2MoO_4 = H_2Mo_2O_7 + H_2O;$$
$$3H_2MoO_4 = H_2Mo_3O_{10} + 2H_2O;$$
$$4H_2MoO_4 = H_2Mo_4O_{13} + 3H_2O;$$
$$8H_2MoO_4 = H_2Mo_8O_{25} + 7H_2O;$$

$$10H_2MoO_4 = H_2Mo_{10}O_{31} + 9H_2O;$$
$$7H_2MoO_4 = H_6Mo_7O_{24} + 4H_2O.$$

Bleimolybdat, $PbMoO_4$, kommt, wie bereits erwähnt wurde, als Wulfenit oder Molybdänbleispat in der Natur vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Natriummolybdat, Bleichlorid und Natriumchlorid oder durch Behandlung einer Lösung von Natriummolybdat mit einer Lösung von Bleinitrat. Wenn die zur Darstellung benutzten Substanzen rein sind, so ist das künstlich dargestellte Salz weiss, während die natürliche Verbindung stets eine gelbe oder rote Farbe hat.

Phosphormolybdänsäure. — Von den Verbindungen der Molybdänsäure mit anderen Säuren ist am besten diejenige bekannt, welche sie mit der Phosphorsäure bildet, die sogenannte *Phosphormolybdänsäure.* Wenn eine Lösung von Ammoniummolybdat in überschüssiger Salpetersäure im Ueberschuss zu einer Lösung von Phosphorsäure oder eines Phosphats hinzugefügt wird, so entsteht ein gelber Niederschlag. Derselbe besteht aus *Ammoniumphosphormolybdat*, dessen Zusammensetzung der Formel $11(MoO_3).(NH_4)_3PO_4 + 6H_2O$ entspricht. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, auch in einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure. Wegen dieser Eigenschaften dient das Salz zur Entdeckung der Salpetersäure und zur Ausscheidung derselben aus ihren Lösungen. Wenn es mit Königswasser behandelt wird, so wird es zersetzt, und aus der Lösung krystallisiert eine Verbindung von der Zusammensetzung $H_3PO_4.11MoO_3 + 12H_2O$ aus.

Wolfram, W (A.G. 183.6).

Allgemeines. — Wolfram bildet ebenso wie Molybdän zahlreiche Verbindungen. Mit Chlor bildet es vier Verbindungen, deren Formeln WCl_2, WCl_4, WCl_5 und WCl_6 sind.

Mit Sauerstoff dagegen bildet es nur die beiden Verbindungen WO_2 und WO_3. Das Trioxyd bildet mit Basen Salze, die den Molybdaten entsprechend zusammengesetzt sind, und die Wolframsäure bildet ebenso wie die Molybdänsäure komplizierte Salze, die sich von Polywolframsäuren ableiten. Auch bildet die Wolframsäure mit anderen Säuren sehr komplizierte Verbindungen.

Vorkommen und Darstellung. — Das Wolfram kommt in der Natur in Form von Wolframaten vor. Das wichtigste derselben ist das Eisensalz, welches jedoch stets etwas Mangan enthält. Dies ist der sogenannte *Wolframit*, dessen Zusammensetzung durch die Formel $FeWO_4$ ausgedrückt wird. Calciumwolframat, $CaWO_4$, oder Scheelit, und Bleiwolframat, $PbWO_4$, oder Stolzit, kommen ebenfalls in der Natur vor, jedoch in geringerer Menge als Wolframit. Das Element wird durch Reduktion der Chloride oder der Oxyde in einem Strom von Wasserstoff dargestellt.

Eigenschaften. — Wolfram bildet glänzende stahlgraue Blättchen oder ein schwarzes Pulver. Es ist sehr hart und schwer schmelzbar und hat das spezifische Gewicht 19.129. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es an der Luft keine Veränderung. Bei höherer Temperatur verbindet es sich mit Sauerstoff zum Trioxyd WO_3. Salpetersäure und Königswasser verwandeln es in das Trioxyd. Es findet in der Stahlfabrikation Anwendung. Ein Zusatz von 8 bis 9 Prozent Wolfram macht den Stahl ausserordentlich hart.

Chloride. — Wenn Wolfram in einem Chlorstrom erhitzt wird, so verwandelt es sich in das Hexachlorid WCl_6. Die anderen Chloride erhält man, indem man das Hexachlorid in Wasserstoff erhitzt.

Oxyde. — *Wolframtrioxyd*, WO_3, kommt in geringer Menge in der Natur vor und lässt sich nach verschiedenen

Methoden aus dem Wolframit darstellen. Wenn die Lösung eines Wolframats mit einer Säure gekocht wird, so scheidet sich das Trioxyd als gelbes Pulver aus. Unter dem Einfluss des Sonnenlichts wird es grünlich. Es ist in Wasser unlöslich. In Alkalien löst es sich unter Bildung von Wolframaten. Wenn es in einem Wasserstoffstrom erhitzt wird, so entstehen niedere Oxyde. Eine blaue Verbindung, welche man auf diese Weise erhält, hat die Zusammensetzung $2WoO_3 + WO_2$ oder W_3O_8. Das *Dioxyd*, WO_2, erhält man durch weitere Reduktion. Es ist ein braunes Pulver.

Wolframsäure und die Wolframate. — Wenn die erforderlichen Mengen von Wolframtrioxyd und Kaliumkarbonat in Lösung zusammengebracht oder wenn sie zusammengeschmolzen werden, so entsteht Kaliumwolframat, K_2WO_4. Wenn eine Lösung dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur mit einer starken Säure behandelt wird, so entsteht ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $H_2WO_4 + H_2O$. Es ist dies die der krystallisierten Molybdänsäure analog zusammengesetzte Wolframsäure. Wenn die Lösungen heiss sind, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung H_2WO_4. Zu den komplexen Salzen, die sich von Polywolframsäuren ableiten, gehören die folgenden:

$$Na_2W_2O_7,\ Na_4W_3O_{11},\ Na_{10}W_{12}O_{41},\ \text{u. s. w.}$$

Die Beziehungen zwischen den Polywolframsäuren und der gewöhnlichen Säure H_2WO_4 sind leicht zu verstehen. Das Salz $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$ ist das sogenannte *Natriumparawolframat.* Dasselbe wird im grossen durch Zusammenschmelzen von Wolframit und calciniertem Natriumkarbonat dargestellt. Brennbare Substanzen, die mit einer Lösung dieses Salzes imprägniert sind, brennen sehr schwer, man benutzt daher das Salz, um verschiedene Gegenstände vor Entflammung zu beschützen. Die Salze, welche sich von der Säure $H_2W_4O_{13}$ ableiten, werden *Metawolframate* genannt.

Wolframkieselsäuren. — Zu den interessantesten der komplexen Verbindungen, welche durch Vereinigung der Wolframsäure mit anderen Säuren entstehen, gehören die sogenannten *Wolframkieselsäuren.* Wenn eine Lösung von Natriumparawolframat, $Na_2W_{12}O_{41}$, mit gefällter gallertartiger Kieselsäure gekocht wird, so löst sich die letztere auf und aus der Lösung krystallisiert ein Salz von der Zusammensetzung $Na_8W_{12}SiO_{42} + 7H_2O$ aus. Dasselbe löst sich in einem Fünftel seines Gewichts Wasser, und die Lösung hat das auffallend hohe spezifische Gewicht 3.05. Die Säure, von der sich das Salz ableitet, ist die sogenannte Wolframkieselsäure. Sie hat die durch die Formel $4H_2O . 12WO_3 . SiO_2$ ausgedrückte Zusammensetzung, und sie kann als die Verbindung einer Polywolframsäure $H_8W_{12}O_{40}$ mit einem Molekül Siliciumdioxyd betrachtet werden, $H_8W_{12}O_{40} . SiO_2$.

Uran, U (A.G. 239.8).

Allgemeines. — Das Uran hat stärker basische Eigenschaften, als Molybdän und Wolfram, und vom Chrom unterscheidet es sich dadurch, dass das Trioxyd Salze mit Säuren bildet. Diese Salze sind die sogenannten Uranylsalze und leiten sich von dem Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ oder H_2UO_4 ab. Die entsprechenden Verbindungen von Chrom, Molybdän und Wolfram sind Säuren. Uran bildet auch Salze, in denen es die Rolle eines vierwertigen Elementes spielt, z. B. $U(SO_4)_2$. Das Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ bildet einerseits Salze mit Säuren, andererseits aber auch Salze mit den stärksten Basen. Dieselben sind den Dichromaten analog zusammengesetzt und haben die allgemeine Formel $M_2U_2O_7$. Mit Chlor bildet das Uran die Verbindungen UCl_3, UCl_4 und UCl_5, mit Sauerstoff die Verbindungen UO_2, U_3O_8, UO_3 und UO_4.

Vorkommen und Darstellung. — Das Uran kommt in der Natur hauptsächlich als Bestandteil der Pechblende

vor. Dieselbe besteht aus dem Oxyd U_3O_8 und geringen Mengen einiger anderer Substanzen. . Wenn dieses Mineral fein gepulvert und mit konzentrierter Salpetersäure behandelt wird, so entsteht Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$, und wenn dieses erhitzt wird, so verwandelt es sich in das Trioxyd, UO_3. Um das Metall zu isolieren, vermischt man das so gewonnene Oxyd mit Kohle und behandelt das Gemisch mit Chlor. Das Tetrachlorid, UCl_4, welches man auf diese Weise erhält, reduziert man dann, indem man es mit Natrium unter einer Decke von geschmolzenem Kaliumchlorid und Natriumchlorid erhitzt.

Eigenschaften. — Uran hat die Farbe des Nickels und das spezifische Gewicht 18.4. Wenn es auf Rotglut erhitzt wird, so oxydiert es sich oberflächlich. In verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung.

Chloride. — Wenn Chlor auf fein verteiltes Uran einwirkt, so vereinigen sie sich zum *Tetrachlorid*, UCl_4. Wenn dieses in Wasserstoff erhitzt wird, so verliert es einen Teil seines Chlors und verwandelt sich in das *Trichlorid*, UCl_3, und wenn das Tetrachlorid mit Chlor behandelt wird, so wird es zum Teil in das *Pentachlorid*, UCl_5, verwandelt. Das Tetrachlorid ist die beständigste von diesen Verbindungen.

Oxyde. — Dasjenige Uranoxyd, welches als Endprodukt der Einwirkung von Sauerstoff auf Uran oder die anderen Oxyde, wenn diese in der Luft erhitzt werden, entsteht, hat dieselbe Zusammensetzung wie das natürliche Oxyd, U_3O_8. Wenn dieses mit Salpetersäure behandelt wird, so verwandelt es sich in Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$, ein Derivat des *Trioxyds*, UO_3, und wenn das Nitrat erhitzt wird, so geht es in das Trioxyd über. Durch Reduktion mit Wasserstoff wird das Trioxyd in das *Dioxyd*, UO_2, verwandelt, und wenn entweder das Dioxyd oder das Trioxyd an der Luft

erhitzt wird, so verwandelt es sich in das Oxyd U_3O_8. Dasselbe wird als ein Uransalz der Uransäure betrachtet.

Uransalze. — In den Uransalzen spielt das Uran die Rolle eines vierwertigen Elementes, indem es vier Atome Wasserstoff ersetzt, wie z. B. im Sulfat, welches die Zusammensetzung $U(SO_4)_2$ hat. Es sind jedoch wenig Salze dieser Art bekannt.

Uranylsalze. — Die Uranylsalze sind, wie bereits erwähnt wurde, Derivate des Hydroxyds $UO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$. Sie entstehen durch die Einwirkung von Säuren in der durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Weise:

$$UO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\diagdown\\ HO\diagup\end{matrix}SO_2 = UO_2\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}SO_2 + 2H_2O;$$

$$UO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO.NO_2\\ HO.NO_2\end{matrix} = UO_2\begin{matrix}\diagup O.NO_2\\ \diagdown O.NO_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Sie leiten sich von den Säuren dadurch ab, dass der Wasserstoff derselben durch das zweiwertige Uranyl, UO_2, ersetzt wird. *Uranylnitrat*, $UO_2(NO_3)_2$, welches sich leicht in der angegebenen Weise darstellen lässt, krystallisiert in Säulen von citrongelber Farbe. — *Uranylsulfat*, $UO_2(SO_4)$, erhält man durch Behandlung des Nitrats mit Schwefelsäure. Es verbindet sich mit Ammoniumsulfat zu dem Salz $UO_2(SO_4) + (NH_4)_2SO_4 + 2HO$, welches in Wasser schwer löslich ist und in citrongelben Säulen krystallisiert.

Uranate. — Wenn ein Uranylsalz mit einem löslichen Hydroxyd behandelt wird, so entsteht ein Niederschlag, welcher ein Salz der Säure $H_2U_2O_7$ ist. Dieselbe kann als *Diuransäure* bezeichnet werden, da sie der Dichromsäure und der Dischwefelsäure analog zusammengesetzt ist.

Natriumuranat, $Na_2U_2O_7$, ist ein gelbes Pulver, welches im grossen dargestellt unter dem Namen *Urangelb* in den

Handel gebracht und zum Glasfärben u. s. w. benutzt wird. — *Ammoniumuranat*, $(NH_4)_2U_2O_7$, wird ebenfalls im grossen dargestellt. Wenn es mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat behandelt wird, so löst es sich, und aus der Lösung krystallisiert die Verbindung $UO_2(CO_3) + 2(NH_4)_2CO_3$ aus. Von der Löslichkeit des Ammoniumuranats in Ammoniumkarbonat wird in der Analyse Anwendung gemacht. — Das erwähnte Oxyd von der Formel U_3O_8 kann der folgenden Formel entsprechend als ein Uranosalz der Uransäure betrachtet werden:

$$\left.\begin{array}{l} UO_2\!\!<\!\!\begin{array}{l}O\\O\end{array} \\ UO_2\!\!<\!\!\begin{array}{l}O\\O\end{array}\end{array}\right\} U.$$

ZWEIUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie VII, Gruppe A: Mangan.

Allgemeines. — Am Ende von Kap. XII, welches die Elemente der Familie VII, Gruppe B, oder die Glieder der Chlorgruppe behandelte, wurde das Mangan erwähnt und darauf hingewiesen, dass dasselbe in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Chlor hat. Diese Aehnlichkeit zeigt sich darin, dass es ein Oxyd Mn_2O_7 und eine der Ueberchlorsäure entsprechende Säure $HMnO_4$ bildet. Andererseits spielt das Mangan in den meisten seiner Verbindungen die Rolle eines basenbildenden Elementes, und zwar bildet es zwei Reihen von Verbindungen, die sogenannten *Manganoverbindungen* und die *Manganiverbindungen*. In den ersteren ist das Element zweiwertig, in den letzteren dreiwertig. Die Formeln einiger der wichtigeren Manganoverbindungen sind:

$MnCl_2$, $Mn(OH)_2$, MnO, $Mn(NO_3)$, $MnSO_4$, $MnCO_3$, u. s. w.

Die Formeln einiger der wichtigsten Manganiverbindungen sind:

$Mn(OH)_3$, Mn_2O_3, $MnO(OH)$, $Mn_2(SO_4)_3$, $KMn(SO_4)_2 + 12H_2O$, u. s. w.

Diese beiden Reihen von Verbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Chromoverbindungen und den Chromiverbindungen. Während aber die Chromiverbindungen beständiger sind als die Chromoverbindungen, sind die Manganoverbindungen beständiger als die Manganiverbindungen. Die Manganoverbindungen verwandeln sich in Berührung mit der Luft in der Regel nicht in Manganiverbindungen.

Das Mangan bildet die der Chromsäure entsprechende *Mangansäure*, H_2MnO_4, und ausserdem die bereits erwähnte *Uebermangansäure* von der Formel $HMnO_4$. Man vermutet, dass eine analoge Säure des Chroms entsteht, wenn eine wässerige Lösung von Chromsäure mit Wasserstoffdioxyd versetzt wird, doch ist die Bildung der Säure nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Die Mangansäure und ihre Salze sind sehr unbeständig und gehen sehr leicht in Uebermangansäure und in Permanganate über. Die Ueberchromsäure andererseits, wenn sie überhaupt existiert, zerfällt von selbst und geht in gewöhnliche Chromsäure über. Chrom und Mangan bilden also, um es zusammenzufassen, vier Klassen von Verbindungen. Während aber das Chrom unter gewöhnlichen Umständen vorzugsweise Chromisalze und Salze der Chromsäure bildet, bildet das Mangan vorzugsweise Manganosalze und Salze der Permangansäure.

Das Mangan bildet die Oxyde MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2 und Mn_2O_7. Von diesen sind das von der Zusammensetzung Mn_3O_4 und vielleicht auch das von der Zusammensetzung Mn_2O_3 Verbindungen der anderen.

Vorkommen des Mangans. — Die wichtigste natürliche Verbindung des Mangans ist der Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2. Ausserdem kommen in der Natur vor der Braunit, Mn_3O_4, der Hausmannit, Mn_3O_4, der Manganit, $Mn_2O_2(OH)_2$, und der Manganspat, $MnCO_3$.

Darstellung und Eigenschaften. — Das Metall wird aus den Oxyden abgeschieden, indem man dieselben mit Kohle auf eine hohe Temperatur erhitzt. Es hat das Ansehen von Gusseisen, ist spröde und hart und hat das spezifische Gewicht 8. An der Luft oxydiert es sich leicht, es zersetzt warmes Wasser und löst sich leicht in verdünnten Säuren. Es findet als Bestandteil mancher Legierungen Anwendung und es erteilt dem Eisen gewisse vorteilhafte Eigenschaften (s. Eisen).

Manganochlorid, $MnCl_2$. — Man erhält dieses Chlorid, wenn man irgend ein Oxyd oder Hydroxyd des Mangans oder das Karbonat unter gelindem Erwärmen in Salzsäure löst. Seine Bildung bei der Darstellung von Chlor durch Lösen von Mangandioxyd in Salzsäure wurde bereits erwähnt (s. Chlor). Wenn die Lösung auf den richtigen Grad der Konzentration eingedampft wird, so krystallisiert das Salz in rötlichen monoklinen Tafeln von der Zusammensetzung $MnCl_2 + 4H_2O$ aus. Wenn das krystallisierte Salz erhitzt wird, so zerfällt es wie viele andere Chloride in das Oxyd und Salzsäure. Es bildet Doppelchloride, von denen die Ammoniumverbindung $MnCl_2 . 2NH_4Cl$ oder $(NH_4)_2MnCl_4$ als Beispiel angeführt werden mag.

Wenn Manganihydroxyd, $Mn(OH)_3$, mit kalter Salzsäure behandelt wird, so entsteht eine Lösung von tiefbrauner Farbe, die, wie man annimmt, das *Trichlorid*, $MnCl_3$, enthält. Beim Stehen gibt diese Lösung langsam, und wenn sie erwärmt wird, schnell Chlor ab. Die Farbe der Lösung verwandelt sich dabei in rosenrot und sie enthält dann nur noch Manganochlorid.

Aehnliche Erscheinungen wie diese beobachtet man, wenn man Mangandioxyd mit kalter Salzsäure behandelt, und man nimmt an, dass die Lösung das *Tetrachlorid*, $MnCl_4$, enthält.

Das *Tetrafluorid* selbst ist nicht isoliert worden, wenn man aber Mangandioxyd mit konzentrierter Flusssäure behandelt, so erhält man eine Lösung, die mit Kaliumfluorid ein Salz von der Zusammensetzung $MnF_4 . 2KF$ oder K_2MnF_6 erhält.

Allgemeine Bemerkungen über die Oxyde. — Die Reihe der Manganoxyde erinnert sehr an die Reihe der Bleioxyde. Das Mangan bildet jedoch ein Oxyd, das Heptoxyd, Mn_2O_7, für welche es keine analoge Verbindung unter den Oxyden des Bleies gibt. Die Oxyde, welche diese beiden Metalle bilden, sind die folgenden:

PbO	MnO
Pb_2O_3	Mn_2O_3
Pb_3O_4	Mn_3O_4
PbO_2	MnO_2.
	Mn_2O_7.

Wenn Bleioxyd erhitzt wird, so wird es in Mennige, Pb_3O_4, verwandelt. Ebenso werden die Oxyde des Mangans, wenn sie erhitzt werden, in das Oxyd Mn_3O_4 verwandelt. Dies wurde bereits bei der Beschreibung der Darstellung des Sauerstoffs durch Erhitzen von Mangandioxyd erwähnt. Ebenso verwandelt sich das Oxyd Mn_2O_3 durch Verlust von Sauerstoff und das Oxyd MnO durch Aufnahme von Sauerstoff in dasselbe Produkt:

$$3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + O;$$
$$3MnO + O = Mn_3O_4.$$

Sämtliche Oxyde werden durch Behandlung mit kräftigen Oxydationsmitteln in Gegenwart der Alkalien in Permanganate verwandelt. Wenn andererseits ein Permanganat in Gegenwart einer Säure reduziert wird, so geht dasselbe in eine Manganoverbindung über, indem sämtlicher überschüssiger Sauerstoff abgegeben wird.

Manganoxydul oder Manganooxyd, MnO, erhält man durch Reduktion eines der höheren Oxyde in einem Strom von Wasserstoff.

Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, entsteht als ein weisser Niederschlag, wenn die Lösung eines Manganosalzes mit einem löslichen Hydroxyd versetzt wird. Dasselbe absorbiert in dem Alkali suspendiert oder im trockenen Zustand an der Luft Sauerstoff und geht so in die den höheren Oxyden entsprechenden Hydroxyde über.

Manganomanganioxyd oder rotes Manganoxyd, Mn_3O_4, kommt in der Natur als Hausmannit vor. Es entsteht, wie bereits gesagt wurde, aus den anderen Oxyden, wenn dieselben an der Luft erhitzt werden. Wenn es mit

verdünnter Salpetersäure erwärmt wird, so zeigt es dasselbe Verhalten wie das entsprechende Bleioxyd, es entsteht Manganonitrat und Mangandioxyd:

$$Mn_3O_4 + 4HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + MnO_2.$$

In derselben Weise zerfällt es in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure. Dies Verhalten macht es wahrscheinlich, dass dieses Oxyd das Manganosalz der normalen manganigen Säure, $Mn(OH)_4$, ist, ebenso wie Mennige als das Bleisalz der Bleisäure $Pb(OH)_4$ betrachtet wird (S. 739). Diese Ansicht wird durch die Formel

$$\mathrm{Mn}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array}\right>\mathrm{Mn}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array}\right>\mathrm{Mn}\end{array}\right.$$

ausgedrückt. Die Zersetzung durch Säuren, z. B. Schwefelsäure würde demnach in folgender Weise auszudrücken sein:

$$MnO_4Mn_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + Mn(OH)_4.$$

Das auf diese Weise gebildete Hydroxyd zerfällt dann in das Dioxyd und Wasser.

Manganioxyd, Mn_2O_3, kommt in der Natur als Braunit vor und kann durch Erhitzen der anderen Oxyde in Sauerstoff dargestellt werden. Ein zugehöriges Hydroxyd von der Formel $MnO.OH$ kommt in der Natur vor. Es ist das Mineral Manganit. Derselbe hat die dem Aluminiumhydroxyd $AlO.OH$ und dem Chromhydroxyd $CrO.OH$ entsprechende Zusammensetzung. Das Hydroxyd $Mn(OH)_3$ entsteht, wenn Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, in einer Lösung von Ammoniak der Luft ausgesetzt wird. Es ist ein braunschwarzes Pulver.

Mangandioxyd oder Manganperoxyd, MnO_2. — Diese wichtige Verbindung kommt in der Natur in beträchtlichen Mengen vor. Es ist der sogenannte Pyrolusit. Künstlich erhält man es durch gelindes Glühen von Manganonitrat. Ein dem Dioxyd entsprechendes Hydroxyd erhält man, indem man ein Manganosalz in alkalischer Lösung mit einem lös-

lichen Hypochlorit oder mit Chlor oder Brom behandelt. Das Dioxyd dient hauptsächlich zur Darstellung von Chlor. Auch zur Darstellung von Sauerstoff, sowie zum Entfärben von Glas wird es benutzt. Zu dem letzteren Zwecke wird dem geschmolzenen Glas eine geringe Menge des Oxyds zugesetzt. Der Sauerstoff, den dasselbe abgibt, wirkt auf gewisse Bestandteile des Glases ein, indem es dieselben oxydiert und dadurch die Farbe derselben zerstört. Was die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Mangandioxyd betrifft, so hat man neuerdings aus experimentellen Untersuchungen den Schluss gezogen, dass bei dieser Einwirkung zunächst ein Produkt von der Zusammensetzung H_2MnCl_6 entsteht. Dasselbe ist die der Sauerstoffverbindung H_2MnO_3 entsprechende Chlorverbindung. Man nimmt an, dass die durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion stattfindet:

$$O=Mn=O + 6HCl = \begin{matrix} H-(Cl_2) \\ H-(Cl_2) \end{matrix}\!\!>Mn=Cl_2 + 2H_2O.$$

Man nimmt ferner an, dass es diese Verbindung und nicht das Mangantetrachlorid, $MnCl_4$, ist, durch deren Zerfallen freies Chlor entsteht:

$$\begin{matrix} H-(Cl_2) \\ H-(Cl_2) \end{matrix}\!\!>MnCl_2 = MnCl_2 + 2HCl + Cl_2.$$

Das Manganochlorid und ein Teil der chlormanganigen Säure wirken dann auf einander ein und bilden eine Verbindung, die durch Wasser zersetzt wird. Diese Annahme ist allerdings bis jetzt noch nicht hinreichend durch Thatsachen als richtig erwiesen. Das Verhalten zahlreicher anderer Chloride in Gegenwart von Chlorwasserstoff macht es jedoch sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung H_2MnCl_6 entsteht.

Manganite. — Es sind einige als *Manganite* bezeichnete Salze bekannt, die sich offenbar von Hydroxyden ableiten, die dem Mangandioxyd entsprechen. Die einfachsten Hydroxyde dieser Art würden die Zusammensetzung $Mn(OH)_4$

und $MnO(OH)_2$ haben. Die Salze leiten sich jedoch nicht von diesen, sondern von komplizierteren Formen wie $H_2Mn_2O_5$ und $H_2Mn_5O_{11}$ ab, deren Beziehungen zu den einfacheren Hydroxyden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

$$2MnO(OH)_2 = Mn_2O_3(OH)_2 + H_2O;$$
$$5MnO(OH)_2 = Mn_5O_9(OH)_2 + 4H_2O.$$

Das Kaliumsalz, $K_2Mn_5O_{11}$, erhält man, wenn man in eine Lösung von Kaliummanganat Kohlendioxyd einleitet. Ein Salz von der Zusammensetzung $KH_3Mn_4O_{10}$ entsteht als braunes unlösliches Pulver, wenn man die anderen Manganite mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat kocht.

Weldon's Verfahren der Regeneration des Mangandioxyds bei der Chlorbereitung. — Das Weldon'sche Verfahren wurde bereits unter Chlor erwähnt (s. S. 123), eine ausführliche Erklärung desselben wurde jedoch verschoben, da zum Verständnis des Prozesses die Kenntnis ziemlich komplizierter Manganverbindungen erforderlich ist. Das Verfahren bezweckt die Chlorbereitungsrückstände nutzbar zu machen. Wenn Mangandioxyd mit Salzsäure behandelt wird, so entsteht, wie wir gesehen haben, Manganochlorid und Chlor:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Das Manganochlorid war ein wertloses Nebenprodukt, so lange man kein einfaches Verfahren kannte, durch welches es sich in eine Verbindung verwandeln lässt, die aus Salzsäure Chlor entwickelt. Dieses Verfahren besteht darin, dass man die Lösung des Chlorids mit gelöschtem Kalk behandelt, wodurch das entsprechende Hydroxyd gefällt wird:

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 + CaCl_2.$$

Wenn dieses Hydroxyd mit Kalk gemischt der Luft ausgesetzt wird, so findet eine Oxydation statt und es entsteht eine Verbindung von der Formel $CaMnO_3$ oder $CaMn_2O_5$:

$$Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O = CaMnO_3 + 2H_2O;$$
$$2Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + 3O = CaMn_2O_5 + 3H_2O.$$

Durch Einwirkung von Salzsäure auf diese Verbindungen entsteht Chlor. Man kann die Zusammensetzung derselben durch die Formeln $CaO.MnO_2$ und $CaO.2MnO_2$ und die Einwirkung von Salzsäure auf dieselben durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$CaO.MnO_2 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2;$$
$$CaO.2MnO_2 + 10HCl = CaCl_2 + 2MnCl_2 + 5H_2O + 2Cl_2.$$

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens wird die Flüssigkeit zunächst mit Calciumkarbonat neutralisiert. Dann wird soviel gelöschter Kalk zugesetzt, dass das Mangan als Hydroxyd gefällt wird und dieses mit Kalk ein Gemisch im Verhältnis der Molekulargewichte bildet. In dieses Gemisch wird Dampf und Luft eingeleitet, wodurch die erwähnte Oxydation bewirkt und Calciummanganit gebildet wird.

Sulfide. — Wenn die Lösung eines Manganosalzes mit Ammoniumsulfid behandelt wird, so entsteht ein fleischfarbiger Niederschlag, der, wie man annimmt, aus dem Hydrosulfid besteht. Wenn derselbe der Luft ausgesetzt wird, so wird er infolge einer Oxydation dunkel, und wenn man ihn in Berührung mit der konzentrierten Flüssigkeit stehen lässt, so wird er grün und krystallinisch. Das so entstehende Produkt ist Manganosulfid, MnS. Dasselbe kommt als Manganglanz in der Natur vor. Auch das dem Dioxyd entsprechende Disulfid, MnS_2, kommt in der Natur vor. Es ist das Mineral Hauerit.

Manganocyanid, $Mn(CN)_2$. — Verbindungen dieses Cyanids mit den Cyaniden von Kalium oder Natrium, z. B. $Mn(CN)_2.4KCN$ oder $K_4Mn(CN)_6$ und $Mn(CN)_2.4NaCN$ oder $Na_4Mn(CN)_6$, erhält man durch Behandlung von Manganosalzlösungen mit Kaliumcyanid oder Natriumcyanid. Durch Einwirkung der Luft oder wenn die Lösungen gekocht werden, entstehen Salze von den Formeln $Mn(CN)_3.3KCN$ oder $K_3Mn(CN)_6$ und $Mn(CN)_3.3NaCN$ oder $Na_3Mn(CN)_6$.

Manganokarbonat, $MnCO_3$, kommt in der Natur vor (Manganspat) und wird aus der Lösung eines Manganosalzes durch ein lösliches Karbonat gefällt.

Manganosulfat, $MnSO_4$, erhält man durch Behandlung der Oxyde des Mangans mit konzentrierter Schwefelsäure. Wenn höhere Oxyde als das Manganoxydul benutzt werden, so wird Sauerstoff abgegeben:

$$MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O;$$
$$Mn_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O;$$
$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Es krystallisiert bei niedriger Temperatur mit sieben, bei gewöhnlicher Temperatur mit fünf Molekülen Wasser, zeigt also in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten wie Kupfersulfat. Das Salz von der Formel $MnSO_4 + 7H_2O$ bildet hellrote monokline Prismen, während das von der Formel $MnSO_4 + 5H_2O$ rosenfarbige trikline Krystalle bildet. Zwischen 20° und 30° bildet es monokline Prismen mit vier Molekülen Wasser.

Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3$, entsteht, wenn das Oxyd Mn_3O_4 oder das fein verteilte gefällte Dioxyd, MnO_2, bei einer nicht zu hohen Temperatur mit Schwefelsäure behandelt wird. Es ist ein dunkelgrünes amorphes Pulver, welches leicht durch Hitze und durch Wasser zersetzt wird. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es den Alaunen entsprechende Salze wie $KMn(SO_4)_2 + 12H_2O$ und $NH_4Mn(SO_4)_2 + 12H_2O$, in denen das Mangan die Stelle des Aluminiums einnimmt. Dies macht es wahrscheinlich, dass das Mangan in den Manganiverbindungen wie das Aluminium in seinen Verbindungen dreiwertig ist.

Mangansäure und die Manganate. — Wenn ein Oxyd des Mangans in Gegenwart einer starken Base mit einem kräftigen Oxydationsmittel behandelt wird, so wird es in ein Manganat verwandelt, ebenso wie die Oxyde des Chroms in

Chromate und die Verbindungen des Schwefels in Sulfate verwandelt werden. Diese drei Klassen von Verbindungen besitzen, wie aus den Formeln hervorgeht, eine analoge Zusammensetzung:

M_2MnO_4	M_2CrO_4	M_2SO_4
Manganat.	Chromat.	Sulfat.

Die Manganate sind jedoch, ausgenommen in alkalischer Lösung, ganz unbeständig und gehen, wenn sie sich zersetzen, in die Permanganate über. — *Kaliummanganat*, K_2MnO_4, erhält man durch Zusammenschmelzen von Mangandioxyd mit Kaliumhydroxyd. Wenn die Masse nicht mit der Luft in Berührung ist, so findet die Reduktion in folgender Weise statt:

$$3MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_4 + Mn_2O_3 + H_2O.$$

Man erhält es auch durch Zusammenschmelzen des Dioxyds mit Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorat. Dabei findet die folgende Reaktion statt:

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O.$$

Wenn man die in der einen oder anderen Weise dargestellte Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung des Manganats. Wenn man dieselbe in einem partiellen Vakuum oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen lässt, so erhält man das Salz in kleinen Krystallen von fast schwarzer Farbe. Wenn die Lösung eines Manganats mit einer Säure behandelt wird, so zerfällt die Mangansäure sofort in Permangansäure und Mangandioxyd:

$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O.$$

Die Verwandlung eines Manganats in das Permanganat lässt sich einfach durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung bewirken. Auch findet sie statt, wenn man die Lösung kocht oder an der Luft stehen lässt. Die Umwandlung durch Kohlendioxyd wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + MnO_2 + 2KMnO_4.$$

Mit Wasser findet die folgende Reaktion statt:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH.$$

Durch die Einwirkung des Kaliumhydroxyds auf das Mangandioxyd entsteht ein mehr oder weniger kompliziertes Manganit. Während die Manganate durch Säuren in Permanganate verwandelt werden, werden die letzteren durch Alkalien in Manganate verwandelt. Wenn z. B. eine Lösung von Kaliumpermanganat mit Kaliumhydroxyd gekocht wird, so verwandelt sich die Farbe infolge der Bildung des Manganats in grün:

$$2KOH + 2KMnO_4 = 2K_2MnO_4 + H_2O + O.$$

Diese Umwandlung findet leicht in Gegenwart von Substanzen statt, welche Sauerstoff aufnehmen. In einem solchen Falle schreitet aber die Reduktion weiter fort und es entsteht schliesslich ein Manganit, welches sich von dem Hydroxyd $MnO(OH)_2$ ableitet.

Permangansäure und die Permanganate. — Die Permanganate stellt man am einfachsten in der soeben beschriebenen Weise durch Zersetzung der Manganate dar.

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, wird im grossen durch Oxydation von Mangandioxyd in Gegenwart einer Base dargestellt. Die Oxydation wird entweder durch den Sauerstoff der Luft oder durch Einwirkung eines Oxydationsmittels, z. B. Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat bewirkt. Die Hauptreaktion ist in allen Fällen die folgende:

$$MnO_2 + 2KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O.$$

Man wird bemerken, dass die Reaktion von derselben Art ist wie diejenige, durch welche ein Sulfit in ein Sulfat verwandelt wird. Die erste Wirkung des Hydroxyds auf das Dioxyd besteht wahrscheinlich in der Bildung des Manganits, K_2MnO_3, und dieses wird dann durch Oxydation in das Manganat verwandelt. Wenn die Lösung des Manganats mit

Schwefelsäure behandelt wird, so findet eine ähnliche Reaktion wie die oben erwähnte statt und es entsteht das Permanganat. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus der Lösung in Krystallen ab, die mit denen des Kaliumperchlorats isomorph sind. Sie sind fast schwarz und haben einen grünlichen Glanz. Die Lösung des Salzes in Wasser hat eine purpurrote Farbe. Sehr konzentrierte Lösungen sind fast schwarz. Das Salz findet ausgedehnte Anwendung als Oxydationsmittel. Die Wirkung erklärt sich leicht aus dem bereits erwähnten Verhalten des Mangans gegen Säuren und gegen Alkalien. Wenn das Permanganat in Gegenwart einer Säure zersetzt wird, so bildet das Metall ein Manganosalz und es wird sämtlicher Sauerstoff, welcher für die Bildung desselben überschüssig ist, abgegeben. Die Zersetzung mit Schwefelsäure wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O + 5O.$$

Wenn daher Kaliumpermanganat in saurer Lösung als Oxydationsmittel benutzt wird, so geben zwei Moleküle des Salzes $KMnO_4$ fünf Atome Sauerstoff ab. Wenn die Reaktion dagegen in alkalischer Lösung stattfindet, so erreicht dieselbe ihre Grenze in der Bildung eines Manganits, dessen Zusammensetzung für Rechnungszwecke als der Formel K_2MnO_3 entsprechend angesehen werden kann. Zunächst verwandelt sich das Permanganat in das Manganat:

$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O.$$

Das Manganat verliert dann ein weiteres Atom Sauerstoff:

$$2K_2MnO_4 = 2K_2MnO_3 + 2O.$$

Wenn daher das Permanganat in alkalischer Lösung als Oxydationsmittel benutzt wird, so liefern zwei Moleküle des Salzes drei Moleküle Sauerstoff.

Die Permanganate und die Manganate sind wertvolle Desinfektionsmittel, und die Natriumsalze finden als solche unter dem Namen *Condysche Flüssigkeit* ausgedehnte Anwendung.

Wenn eine Lösung von Bariumpermanganat mit Schwefelsäure behandelt wird, so erhält man freie Permangansäure in Lösung. Dieselbe ist äusserst unbeständig und zerfällt, wenn die Lösung erwärmt oder dem Licht ausgesetzt wird. Trägt man trockenes Kaliumpermanganat in konzentrierte Schwefelsäure ein, so scheiden sich ölige Tropfen aus und sammeln sich auf dem Boden des Gefässes an. Dieselben bestehen aus *Manganheptoxyd*, Mn_2O_7, welches in folgender Weise entsteht:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O.$$

Diese Verbindung ist das Anhydrid der Permangansäure:

$$2HMnO_4 = Mn_2O_7 + H_2O.$$

Es ist äusserst unbeständig, indem es sehr leicht Sauerstoff abgibt und daher als kräftiges Oxydationsmittel wirkt.

Was die Konstitution der Manganate und der Permanganate betrifft, so nimmt man an, dass dieselbe mit derjenigen der Sulfate, beziehungsweise der Perchlorate übereinstimmt. Demgemäss wird die Konstitution der Mangansäure durch die Formel

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ HO-Mn-OH \\ \| \\ O \end{array}$$

oder $MnO_2(OH)_2$, die der Permangansäure durch die Formel

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ O=Mn-OH \\ \| \\ O \end{array}$$

oder $MnO_3(OH)$ bezeichnet.

Reaktionen, welche für die chemische Analyse wichtig sind. — Das Verhalten der Manganosalze gegen *lösliche Hydroxyde* und gegen *lösliche Karbonate* ist bereits beschrieben worden. Das Hydroxyd ist löslich in Ammoniak und in Ammoniumsalzen. Die Lösung wird an der Luft braun und das Mangan scheidet sich nach und nach in Form des Hydroxyds $Mn(OH)_3$ aus.

Auch das Verhalten gegen *Ammoniumsulfid* ist bereits erwähnt worden. Wenn *Oxydationsmittel* wie die *Hypochlorite* auf Lösungen von Manganosalzen in Gegenwart löslicher Hydroxyde einwirken, so werden Hydroxyde, die dem Dioxyd, MnO_2, entsprechen, wie $Mn(OH)_4$ und $MnO(OH)_2$, ausgeschieden. Anstatt der genannten Oxydationsmittel kann *Kaliumpermanganat* benutzt werden.

Die Wirkung von Kaliumpermanganat und Kaliummanganat als Oxydationsmittel in alkalischer und in saurer Lösung ist oben beschrieben worden.

Das Mangan wird leicht entdeckt, wenn man die fragliche Substanz mit Salpetersäure und Bleiüberoxyd erhitzt. Wenn Mangan gegenwärtig ist, so entsteht Permangansäure, deren Anwesenheit sich durch die purpurrote Farbe der Lösung bemerkbar macht.

Mit *Phosphorsalz* und *Borax* gibt Mangan in der Oxydationsflamme eine amethystfarbige Perle, die in der Reduktionsflamme farblos wird.

DREIUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie VIII, Untergruppe A: Eisen. Kobalt. Nickel.

Allgemeines. — Die drei Elemente, welche diese Untergruppe bilden, sind in mancher Hinsicht sehr ähnlich, und die Atomgewichte derselben sind nur sehr wenig von einander verschieden. Das Atomgewicht des Eisens (55.88) ist nahezu gleich demjenigen des Mangans (54.8), während das Atomgewicht des Kobalts nahezu mit demjenigen des Nickels übereinstimmt. Das Eisen erinnert vielfach an das Mangan. Es bildet zwei Reihen von Verbindungen, die *Ferroverbindungen* und die *Ferriverbindungen*, die den *Manganoverbindungen* und den *Manganiverbindungen* entsprechend zusammengesetzt sind. In den Verbindungen der ersten Reihe z. B.

$FeCl_2$, $Fe(OH)_2$, FeO, FeS, $FeSO_4$, $FeCO_3$, u. s. w.

ist das Eisen zweiwertig, in den Verbindungen der zweiten Reihe, z. B.

$FeCl_3$, $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, u. s. w.

dagegen dreiwertig.

Das Eisen bildet auch wie Chrom und Mangan eine Säure, die der Chromsäure und der Mangansäure entsprechende *Eisensäure*, H_2FeO_4. Die löslichen Salze dieser Säure sind jedoch unbeständig. Bei der Zersetzung derselben geht das Eisen in Ferrihydroxyd über. Oxydationsmittel verwandeln leicht die Ferroverbindungen in Ferriverbindungen und Reduktionsmittel verwandeln die letzteren wieder in die er-

steren. Der Luft ausgesetzt verwandeln sich die meisten Ferroverbindungen in Ferriverbindungen. Die Ferroverbindungen, in denen das Eisen zweiwertig ist, haben Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Zinkgruppe. Die Ferriverbindungen dagegen, in denen das Eisen dreiwertig ist, haben Aehnlichkeit mit den Aluminiumverbindungen, und in der Eisensäure zeigt sich eine Uebereinstimmung des Eisens mit dem Mangan. Kobalt und Nickel haben mit dem Eisen insofern Aehnlichkeit, als auch sie zwei Reihen von Verbindungen bilden, die den Ferroverbindungen und den Ferriverbindungen entsprechen. Beide Elemente bilden vorzugsweise Verbindungen der ersteren Reihe, z. B.

$CoCl_2$ $Co(OH)_2$ CoO $Co(NO_3)_2$ $CoSO_4$ u. s. w.

$NiCl_2$ $Ni(OH)_2$ NiO $Ni(NO_3)_2$ $NiSO_4$ u. s. w.

Kobalt bildet einige den Ferriverbindungen entsprechende Verbindungen, und Nickel bildet ein Hydroxyd von der Formel $Ni(OH)_3$. Kobalt steht demnach hinsichtlich des Vermögens, Verbindungen zu bilden, in denen es dreiwertig ist, zwischen dem Eisen und dem Nickel. Das letztere ist in seinen Verbindungen fast ausschliesslich zweiwertig. Man kann im allgemeinen sagen, dass das Mangan eine grössere Anzahl verschiedenartiger Verbindungen bildet als irgend ein anderes Element mit Ausnahme des Kohlenstoffs. In den Manganoverbindungen zeigt es Analogien mit Zink, Kupfer und einigen anderen zweiwertigen Elementen, in den Manganiverbindungen zeigt es Analogien mit Aluminium, in der Mangansäure erinnert es an Schwefel und Chrom und in der Permangansäure an das Chlor. Um diese Analogie hervortreten zu lassen, sind einige Verbindungen der genannten Elemente, sowie des Eisens, des Kobalts und des Nickels in in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Formeln derjenigen Verbindungen, die nicht leicht darzustellen sind und die eine Ausnahme bilden, sind in Klammern eingeschlossen:

$MnSO_4$	[$Mn_2(SO_4)_3$]	MnO_2	—	K_2MnO_4	$KMnO_4$
[$CrSO_4$]	$Cr_2(SO_4)_3$	—	CrO_3	K_2CrO_4	[$HCrO_4$](?)
$FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	—	—	[K_2FeO_4]	—
$CoSO_4$	$Co(OH)_3$	—	—	—	—
$NiSO_4$	[$Ni(OH)_3$]	—	—	—	—
—	$Al_2(SO_4)_3$	—	—	—	—
$ZnSO_4$	—	—	—	—	—
—	—	SO_2	SO_3	K_2SO_4	—
—	—	—	—	—	$KClO_4$.

Was die Frage betrifft, ob die Formel der einfacheren Ferriverbindungen in allen Fällen mit zwei Eisenatomen zu schreiben ist, so befindet sich dieselbe genau in demselben Zustand wie die Frage hinsichtlich der Aluminiumverbindungen. Ist Ferrichlorid $FeCl_3$ oder Fe_2Cl_6? Eine Bestimmung des spezifischen Gewichts des Dampfes ergab ein Resultat, welches mit der verdoppelten Formel in Einklang steht, doch kann dasselbe angesichts der eigentümlichen Erfahrungen mit dem Aluminiumchlorid nicht als ein entscheidender Beweis angesehen werden. Die grosse Aehnlichkeit der Ferriverbindungen mit den Aluminiumverbindungen macht es wahrscheinlich, dass, wenn das Aluminium dreiwertig ist, auch das Eisen in diesen Verbindungen dreiwertig ist. Der Umstand, dass Ferrichlorid leicht Verbindungen mit anderen Chloriden bildet, lässt ferner vermuten, dass sich zwei Moleküle der einfacheren Verbindung $FeCl_3$ zu einem Doppelchlorid von der Formel Fe_2Cl_6 oder $Fe\begin{matrix}\diagup(Cl_2)\diagdown\\-(Cl_2)-\\\diagdown(Cl_2)\diagup\end{matrix}Fe$ vereinigen können. Hiergegen lässt sich einwenden, dass sich eine derartige Verbindung wahrscheinlich nicht in Dampf verwandeln lässt, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Bei einer ausgeführten Bestimmung des spezifischen Gewichts scheint dieselbe jedoch keine Zersetzung erlitten zu haben. Welcher Wert diesem Einwand beizulegen ist, lässt sich gegenwärtig nicht ent-

scheiden. Nur durch die Beobachtung weiterer Thatsachen kann die Entscheidung dieser Frage vorbereitet werden. Inzwischen erscheint es gerechtfertigt, das Eisen in den Ferriverbindungen als dreiwertig zu betrachten, ebenso wie man das Aluminium in seinen Verbindungen, das Chrom in den Chromiverbindungen und das Mangan in den Manganiverbindungen als dreiwertig betrachtet.

Dass das Eisen in den Ferroverbindungen zweiwertig ist, wird durch die Analogie dieser Verbindungen mit Verbindungen von Metallen wahrscheinlich gemacht, die wie Kupfer, Zink u. s. w. ohne Zweifel zweiwertig sind. Ferner ergab eine Bestimmung des spezifischen Gewichts des Dampfes von Ferrochlorid eine Zahl, die anzeigt, dass der Dampf aus annähernd gleichen Mengen von Molekülen von den Formeln $FeCl_2$ und Fe_2Cl_4 besteht. Die Verbindung besteht daher wahrscheinlich bei niedriger Temperatur aus Molekülen von der Formel Fe_2Cl_4, und diese zerfallen bei höherer Temperatur in die einfacheren Moleküle von der Formel $FeCl_2$. Der Gegenstand bedarf jedoch noch weiterer Untersuchung. Inzwischen wollen wir uns der einfacheren Formel bedienen, da sie wahrscheinlich das chemische Molekül oder dasjenige kleinste Teilchen der Verbindung bezeichnet, welches an chemischen Reaktionen teilnimmt. Wenn das Eisen in den Ferroverbindungen zweiwertig ist, dann sind höchst wahrscheinlich auch Kobalt und Nickel in ihren Hauptverbindungen zweiwertig.

Eisen, Fe (A.G. 55.88).

Einleitung. — Die Bedeutung dieses Metalls für den Menschen kann nicht hoch genug angeschlagen werden, und seit vielen Jahrhunderten hat es eine hervorragende Rolle in der Industrie gespielt. Man gewinnt leicht die Ueberzeugung, dass die Erde ohne das Eisen ein ganz anderes Ansehen haben würde. In den ältesten historischen Zeiten

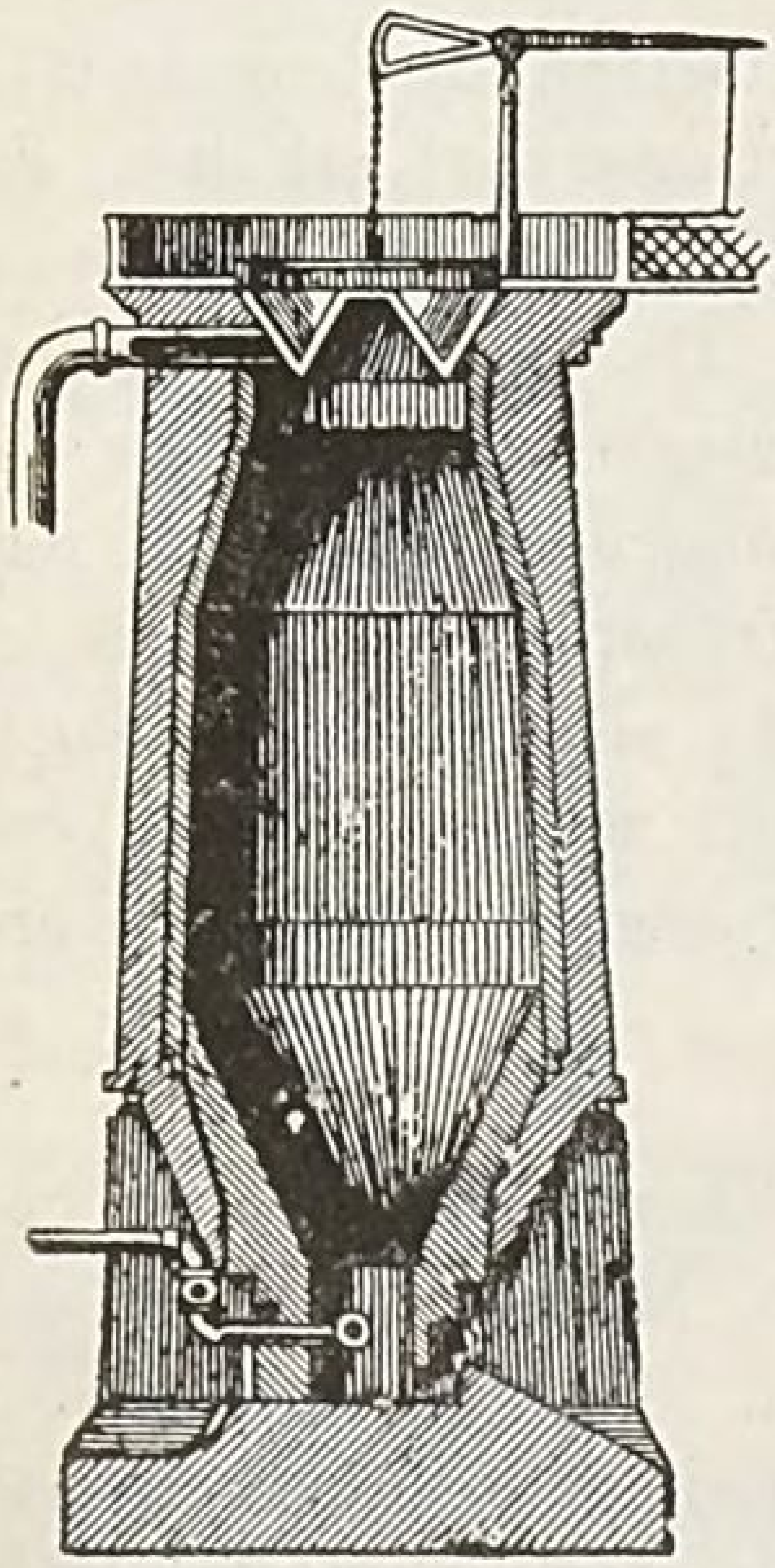
waren Metalle wenig in Gebrauch, weil nur wenige von ihnen fertig zum Gebrauch in der Natur vorkommen. Man bediente sich daher anfangs der Steine, aus denen die verschiedenartigsten Werkzeuge verfertigt wurden, und viele derselben haben sich seit jener Zeit, der sogenannten Steinzeit, bis auf unsere Tage erhalten. Nach einiger Zeit kam die Bronze, eine Legierung von Kupfer und Zinn in Gebrauch. Das erstere dieser Metalle kommt in der Natur im freien Zustand vor. Während dieser Periode, der sogenannten Bronzezeit, wurden die Steinwerkzeuge durch Bronzewerkzeuge verdrängt. Später lernte der Mensch das Eisen aus seinen Erzen zu gewinnen, und es begann die sogenannte Eisenzeit. Dieselbe hat sich bis zur Gegenwart erhalten, da seitdem nichts aufgefunden worden ist, was mit Vorteil an die Stelle des Eisens treten könnte. Da die Gewinnung des Eisens aus den Erzen weniger Schwierigkeiten bietet, als die Verfertigung von Bronze, hat man angenommen, dass das Eisen ebenso frühe, vielleicht noch früher als die Bronze in Gebrauch gewesen ist, dass aber die eisernen Werkzeuge, weil das Eisen leicht durch den Rost zerstört wird, verschwunden sind, während sich die bronzenen Werkzeuge erhalten haben.

Vorkommen des Eisens. — Eisen findet sich in geringer Menge gediegen in Meteoriten, Massen, die aus dem Weltraum auf die Erde niederfallen. Die Eisenmeteoriten enthalten stets Nickel und häufig geringe Mengen anderer Elemente, z. B. Mangan und Kohlenstoff. Auf der Erde kommen Eisenverbindungen weit verbreitet und in ungeheueren Mengen vor. Die wichtigsten derselben sind der Roteisenstein, Fe_2O_3, das Magneteisen, Fe_3O_4, der Brauneisenstein, $Fe_4O_3(OH)_6$, der Spateisenstein, $FeCO_3$, der Eisenkies oder Schwefelkies, FeS_2, und der Magnetkies, Fe_7S_8. Auch viele Silikate enthalten beträchtliche Mengen Eisen,

und infolge der Zersetzung der Bestandteile der Gesteine kommt es in dem Erdboden und in vielen natürlichen Wassern vor. Im Pflanzenreich kommt es stets im Chlorophyll und im Tierreich im Blut vor. Die Verbindungen, welche hauptsächlich zur Eisengewinnung dienen oder die Eisenerze sind das Magneteisen, Fe_3O_4, der Roteisenstein, Fe_2O_3, der Brauneisenstein, $Fe_4O_3(OH)_6$, und der Spateisenstein, $FeCO_3$.

Metallurgie. — Die Eisenerze werden zuerst zerkleinert und dann geröstet, um aus den Hydroxyden Wasser auszutreiben, Karbonate zu zersetzen, Sulfide zu oxydieren und die Oxyde möglichst in Ferrioxyd, Fe_2O_3, das am leichtesten reduzierbare Oxyd des Eisens zu verwandeln. Nachdem die Erze in dieser Weise vorbereitet sind, werden sie reduziert, indem man sie mit Kohle und Flussmitteln in sogenannten Hochöfen erhitzt. Das Eisen sammelt sich im geschmolzenen Zustand auf den Boden des Ofens unter der sogenannten Schlacke an. Die wesentlichen Teile eines Hochofens sind in Fig. 14 dargestellt.

Fig. 14.



Der innere Hohlraum des Ofens wird von der Spitze nach unten weiter und von einer gewissen Stelle an wieder enger. Durch Röhren, sogenannte *Düsen*, von denen eine unten links in der Figur zu erkennen ist, wird in den Ofen Luft eingeblasen, um die Verbrennung zu befördern. Die modernen Hochöfen sind mit Vorrichtungen versehen, vermittelst deren die Gase aufgefangen und als Heizmaterial verwertet werden. Der innere Teil der Ofenwand besteht aus feuerfesten Steinen, der äussere

aus Backsteinen oder Bruchsteinen. Die Höhe der Oefen schwankt zwischen 8 m und 30 m, gewöhnlich ist sie ungefähr 15 m. Die Reduktion der Erze wird dadurch bewirkt, dass der Ofen abwechselnd mit Schichten Koke oder Holzkohle und Erzschichten beschickt wird. Die Beschaffenheit der Flussmittel, die dem Erz beigemengt werden, hängt von der Natur des Erzes ab. Wenn dasselbe Siliciumdioxyd oder Thon enthält, so wird Kalk zugesetzt, wenn es dagegen viel Kalk enthält, so werden kieselsäurereiche Mineralien wie Feldspat, Thonschiefer u. s. w. zugesetzt. Das Flussmittel bezweckt die Bildung einer Schlacke, in welcher sich das reduzierte Eisen ansammelt und durch welche es vor Oxydation beschützt wird. Wenn ein Hochofen einmal in Betrieb gesetzt ist, so wird die Operation der Reduktion ununterbrochen fortgesetzt, bis der Ofen unbrauchbar geworden ist. Es werden abwechselnd immer neue Schichten von Kohle und Erz nebst Flussmittel aufgeschüttet und das auf dem Boden des Ofens sich ansammelnde Eisen wird von Zeit zu Zeit abgelassen. Man lässt es in Sandformen laufen und in diesen erstarren. Die Operation bedarf einer sehr sorgfältigen Leitung. Die Erze müssen genau untersucht werden und nach dem Ergebnis dieser Untersuchung muss die Beschaffenheit und die Menge des Flussmittels reguliert werden. Ebenso ist es von Wichtigkeit, dass die Temperatur des Ofens überwacht und vermittelst des Gebläses reguliert wird. Die Reduktion wird vorzugsweise durch Kohlenoxyd bewirkt. In dem unteren Teil des Ofens verbrennt die Kohle zu Kohlendioxyd. Dieses kommt aber mit glühender Kohle in Berührung und wird zu Kohlenoxyd reduziert. Das heisse Kohlenoxyd reduziert die Eisenoxyde und wird selbst wieder in Kohlendioxyd verwandelt. Ein grosser Teil des Kohlenoxyds entweicht jedoch, und dieser wird von der Spitze des Ofens durch Röhren nach unten geleitet und als Brennmaterial ver-

wertet. Ein Hochofen ist zwei bis zwanzig Jahr, zuweilen noch länger in Gebrauch.

Verschiedene Arten von Eisen. — Das in der beschriebenen Weise gewonnene Eisen ist das sogenannte *Roheisen* oder *Gusseisen*. Dasselbe ist durch Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium u. s. w. stark verunreinigt. Wenn das aus dem Ofen abgelassene Eisen schnell erkaltet, so bleibt fast sämtlicher Kohlenstoff, den es enthält, mit dem Eisen chemisch verbunden und das Eisen hat eine silberweisse Farbe. Dies Produkt ist das sogenannte *weisse Gusseisen*. Wenn das Eisen dagegen langsam erkaltet, so scheidet sich der Kohlenstoff grösstenteils in Form von Graphit aus, welcher durch die Masse fein verteilt ist und derselben eine graue Farbe verleiht. Dies Produkt ist das sogenannte *graue Gusseisen*. Wenn das Erz stark manganhaltig ist, so wird das Mangan zugleich mit dem Eisen reduziert, und das aus solchen Erzen reduzierte manganhaltige Eisen nimmt viel mehr Kohlenstoff auf, als gewöhnliches Eisen. Dieses Produkt, welches 3.5 bis 6 Prozent gebundenen Kohlenstoff enthält, ist das sogenannte *Spiegeleisen*.

Alle Arten Gusseisen sind spröde und leicht schmelzbar. Das graue Gusseisen schmilzt bei niedrigerer Temperatur als das weisse und ist nicht so spröde wie dieses. Es eignet sich daher zur Herstellung von Gusswaren. Wenn Gusseisen mit Salzsäure behandelt wird, so entweicht der chemisch gebundene Kohlenstoff mit Wasserstoff verbunden in Form von Kohlenwasserstoffen, von denen einige einen unangenehmen Geruch besitzen. Dies ist die Ursache des unangenehmen Geruches, der sich bemerklich macht, wenn man gewöhnliches Gusseisen in Säuren löst. Der nicht chemisch gebundene oder graphitartige Kohlenstoff dagegen bleibt ungelöst. Gusseisen lässt sich wegen seiner Sprödigkeit nicht schmieden. Wenn dem Gusseisen der Kohlenstoff, das Si-

licium und der Phosphor entzogen werden, so wird es weich und hämmerbar und der Schmelzpunkt wird bedeutend erhöht. Das Produkt, welches man auf diese Weise erhält, ist das sogenannte *Schmiedeeisen* oder *Stabeisen*.

Das Roheisen wird nach zwei verschiedenen Methoden in Stabeisen verwandelt:

(1) Das Roheisen wird in Berührung mit der Luft geschmolzen und Luft in die geschmolzene Masse eingeblasen. Der Kohlenstoff, der Phosphor und das Silicium werden oxydiert und dadurch aus dem Eisen entfernt. Dieser Prozess wird als *Flammofenfrischen* oder *Puddeln* bezeichnet.

(2) Das Roheisen wird mit einem der reineren Erze gemischt und stark erhitzt. Der Kohlenstoff, der Phosphor u. s. w. werden durch den Sauerstoff der Erze oxydiert. Dieser Prozess wird als *Cementation* bezeichnet.

Schmiedeeisen enthält weniger als 0.6 Prozent Kohlenstoff, und je geringer der Kohlenstoffgehalt ist, desto vollkommener ist das Eisen hämmerbar und desto höher liegt der Schmelzpunkt desselben. Der Schmelzpunkt von gutem Schmiedeeisen schwankt zwischen 1900° und 2100°. Geringe Mengen Schwefel, Phosphor, Silicium und Mangan üben einen bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens aus. Der Prozess des Schweissens besteht darin, dass man zwei Stücke Eisen auf eine hohe Temperatur erhitzt, das eine mit etwas Sand bestreut, das andere auf dasselbe legt und hämmert. Sie haften dann bekanntlich fest aneinander. Durch den Sand werden die Oberflächen blank erhalten. Die Wirkung beruht darauf, dass sich der Sand mit dem Oxyd zu einem leicht schmelzbaren Silikat vereinigt.

Stahl enthält mehr Kohlenstoff als Schmiedeeisen und weniger als Gusseisen. Derselbe wird nach zwei verschiedenen Methoden bereitet.

(1) Roheisen wird mit Holzkohle oder mit Eisen erhitzt, welches soviel Kohlenstoff enthält, dass durch ihn der ganzen

Masse die zur Bildung von Stahl erforderliche Menge Kohlenstoff mitgeteilt wird. Dies ist der sogenannte *Cementationsprozess.*

(2) Roheisen wird in einem grossen Gefäss, einem sogenannten Konverter, geschmolzen und dann durch Einblasen von Luft teilweise oxydiert. Dann wird Roheisen zugesetzt und so ein Stahl von beliebigem Kohlenstoffgehalt erzeugt. Dies ist der sogenannte Bessemerprozess.

Nach diesem Verfahren werden jetzt bedeutende Mengen Stahl fabriziert. Der auf diese Weise gewonnene sogenannte Gussstahl dient zur Anfertigung von Geschützen, Eisenbahnschienen, Axen u. s. w. Eisen von einigermassen beträchtlichem Phosphorgehalt eignet sich nicht zur Bereitung von Stahl nach dem gewöhnlichen Bessemerverfahren. Man hat jedoch gefunden, dass auch solches Eisen zur Stahlbereitung benutzt werden kann, wenn der Konverter mit Kalk ausgefüttert wird. Unter diesen Umständen bildet der oxydierte Phosphor mit dem Kalk Calciumphosphat, welches mit Vorteil als künstlicher Dünger verwendet wird (s. Calciumphosphat). Dies ist das sogenannte Thomas-Gilchrist'sche Verfahren.

Roheisen lässt sich ferner dadurch in Stahl verwandeln, dass man es mit reinen Eisenerzen zusammenschmilzt. Nach diesem wird der sogenannte Uchatiusstahl und namentlich der sogenannte Martinstahl hergestellt.

Stahl enthält 0.9 bis 2 Prozent gebundenen Kohlenstoff, hat eine grauweisse Farbe und ist in hohem Grade politurfähig. Er ist leichter schmelzbar als Schmiedeeisen und ist härter als dieses und spröde. Wenn er erhitzt und schnell abgekühlt wird, so wird er äusserst hart und spröde, und wenn man gehärteten Stahl sorgfältig erhitzt und langsam erkalten lässt, so wird er sehr elastisch. Dieser Prozess wird als das Anlassen oder Tempern des Stahls bezeichnet.

Die Anwendungen der drei Arten des Eisens, des Guss-

eisens, des Stahls und des Schmiedeeisens sind so bekannt, dass eine Aufzählung derselben überflüssig sein würde.

Eigenschaften des Eisens. — Reines Eisen ist fast unbekannt. Von verschiedenen Eisensorten des Handels ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, das Schmiedeeisen das reinste. Klaviersaitendraht besteht aus Eisen, welches nur 0.3 Prozent Verunreinungen enthält. Reines Eisen lässt sich im Laboratorium durch Erhitzen des Oxyds oder des Oxalats in einem Strom von Wasserstoff oder durch Reduktion von Ferrochlorid in Wasserstoff darstellen. In grösserer Menge erhält man es durch Schmelzen des reinsten Schmiedeeisens in einem Kalktiegel vermittelst der Knallgasflamme. Die Verunreinigungen werden von dem Tiegel aufgenommen und ein Regulus von reinem Eisen bleibt zurück. Durch Reduktion des Oxyds oder des Oxalats erhält man das Eisen in einem fein verteilten Zustand. Wenn bei der Darstellung desselben die Temperatur so niedrig als möglich gehalten wird, so entzündet sich das Produkt, wenn es mit der Luft in Berührung gebracht wird. Wenn es bei hoher Temperatur reduziert worden ist, besitzt es diese Eigenschaft nicht. Eisen hat eine weisse Farbe und ist das härteste von allen Metallen. Sein Schmelzpunkt liegt höher als der des Schmiedeeisens. Reines Eisen wird vom Magneten angezogen. In Berührung mit einem Magneten, ebenso wenn es in eine Drahtspirale gebracht wird, die von einem elektrischen Strom durchlaufen wird, wird es magnetisch, aber je reiner das Eisen ist, desto schneller verliert es seinen Magnetismus, wenn es von dem Magneten entfernt wird, während der Stahl den Magnetismus beibehält. Wenn es auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, so verbrennt es zu dem Oxyd Fe_3O_4. In Sauerstoff verbrennt es leichter als in der Luft. In vollkommen trockener Luft erleidet das Eisen keine Veränderung, aber an feuchter Luft *rostet* es, d. h. es überzieht

sich mit einer Schicht von Oxyd und Hydroxyd, welches durch die Einwirkung der Luft und des Wassers entsteht. Wasser, welches Salze gelöst enthält, befördert das Rosten. Es gibt verschiedene Mittel, das Eisen vor dem Rosten zu bewahren, die meisten derselben sind jedoch rein mechanische. Ein Verfahren, welches zu günstigen Resultaten zu führen verspricht, ist das von Barff erfundene. Dasselbe besteht darin, dass man das Eisen bei einer Temperatur von 650° der Einwirkung von Wasserdampf aussetzt. Es überzieht sich mit einer fest haftenden Schicht des Oxyds Fe_3O_4.

Das Eisen löst sich in Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff und im allgemeinen Bildung von Ferrosalzen:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2;$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Bei Anwendung kalter Salpetersäure entsteht Ferronitrat und Ammoniumnitrat. Wenn die Säure dagegen warm ist, so entstehen Ferrinitrat und Stickstoffoxyde. Wenn ein sorgfältig gereinigter Eisendraht einen Augenblick in rote rauchende Salpetersäure eingetaucht wird, so kann er nachher in gewöhnliche Salpetersäure gelegt werden, ohne dass er eine Veränderung erleidet. Diesen sogenannten passiven Zustand des Eisens erklärt man gewöhnlich durch die Annahme, dass der Draht mit einer dünnen Oxydschicht überzogen wird. Diese Erklärung scheint jedoch nicht richtig zu sein, da der passive Zustand aufhört, wenn das Eisen mit einem gewöhnlichen Eisendraht berührt wird.

Ferrochlorid, $FeCl_2$. — Wenn man Eisen unter Abschluss der Luft in Salzsäure löst und die Lösung eindampft, so scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung $FeCl_2 + 4H_2O$ aus. Wenn man dieselben erhitzt, um das Wasser auszutreiben, so erleidet die krystallisierte Verbindung eine Zersetzung. Das trockene Chlorid lässt sich durch Erhitzen von Eisen in trockenem Chlorwasserstoffgas darstellen. Es

ist eine farblose Masse, die an der Luft zerfliesst und die bei hoher Temperatur flüchtig ist. Eine Bestimmung des spezifischen Gewichts des Dampfes dieser Verbindung deutet, wie bereits gesagt wurde, an, dass der Dampf bei der Temperatur, bei welcher das spezifische Gewicht desselben bestimmt wurde, ungefähr aus gleichviel Molekülen von der Formel $FeCl_2$ und von der Formel Fe_2Cl_4 besteht. In salzsäurehaltiger Lösung verwandelt sich das Salz an der Luft in Ferrichlorid:

$$2FeCl_2 + 2HCl + O = 2FeCl_3 + H_2O.$$

Wenn keine Salzsäure gegenwärtig ist, so scheidet sich ein basisches Chlorid aus und die Lösung enthält dann Ferrichlorid:

$$4FeCl_2 + H_2O + O = 2Fe\langle{}^{OH}_{Cl} + 2FeCl_3.$$

Wenn Ferrochlorid mit Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, behandelt wird, so wird es in das Ferrichlorid verwandelt.

Ferrochlorid verbindet sich wie die meisten anderen Metallchloride mit den Chloriden der stärksten basischen Elemente zu Doppelchloriden. Die Verbindungen mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid haben die Formeln $FeCl_2 . 2KCl$ oder K_2FeCl_4 und $FeCl_2 . 2NaCl$ oder Na_2FeCl_4. Auch mit den Chloriden anderer Metalle, z. B. Quecksilber und Kadmium, bildet es ähnliche Doppelsalze.

Eine durch Lösen von Eisen in Salzsäure bereitete Lösung von Ferrochlorid findet in der Medizin unter dem Namen *Liquor Ferri chlorati* Anwendung.

Ferrichlorid, $FeCl_3$. — Ferrochlorid wird, wie gesagt, durch Oxydationsmittel leicht in Ferrichlorid verwandelt. Eine Lösung von Ferrichlorid erhält man am einfachsten durch Lösen von Eisen in Salzsäure und Einleiten von Chlor bis zur vollständigen Sättigung. Wenn man eine Lösung des Salzes erhitzt, so erleidet dasselbe eine Zersetzung, na-

mentlich wenn die Lösung verdünnt ist. Es entweicht Salzsäure und ein unlösliches Oxychlorid scheidet sich aus. Das Chlorid bildet Krystalle mit sechs oder zwölf Molekülen Wasser. Wenn es erhitzt wird, so zerfällt es wie die Ferroverbindung in Salzsäure und Eisenoxyd. Wasserfreies Ferrichlorid erhält man durch Erhitzen von Eisendraht in trockenem Chlor. Es bildet schwarze glänzende krystallinische Blättchen und ist bei niedrigerer Temperatur flüchtig als das Ferrochlorid. Das spezifische Gewicht des Dampfes entspricht der Molekularformel Fe_2Cl_6. Durch naszierenden Wasserstoff wird das Ferrichlorid in Ferrochlorid verwandelt:

$$FeCl_3 + H = FeCl_2 + HCl.$$

Es vereinigt sich mit anderen Chloriden zu Doppelchloriden. Eine Lösung von Ferrichlorid findet in der Medizin unter dem Namen *Liquor Ferri sesquichlorati* Anwendung.

Cyanide. — Die Verbindungen, welche das Eisen mit Cyan bildet, sind von besonderem Interesse. Die den erwähnten Chloriden entsprechenden einfachen Verbindungen, das Ferrocyanid, $Fe(CN)_2$, und das Ferricyanid, $Fe(CN)_3$, sind nicht bekannt, sondern nur Doppelverbindungen derselben mit anderen Cyaniden, von denen einige im grossen dargestellt werden. Wenn eine Lösung von Kaliumcyanid auf Eisen oder die Oxyde des Eisens einwirkt, so entsteht eine Lösung, aus welcher das sogenannte *Kaliumferrocyanid* oder *gelbe Blutlaugensalz* auskrystallisiert. Dasselbe hat die Zusammensetzung $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ und kann als eine Verbindung eines Moleküls Ferrocyanid mit vier Molekülen Kaliumcyanid betrachtet werden, wie es die Formel $Fe(CN)_2 . 4KCN + 3H_2O$ ausdrückt. Wenn dieses Salz mit Chlor behandelt wird, so wird es in *Kaliumferricyanid* oder *rotes Blutlaugensalz*, $K_3Fe(CN)_6$, verwandelt, welches als eine Verbindung von Ferricyanid und Kaliumcyanid betrachtet werden kann, wie es die Formel $Fe(CN)_3 . 3KCN$ bezeichnet. Die Umwandlung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$K_4Fe(CN)_6 + Cl = K_3Fe(CN)_6 + KCl.$$

Mit Hilfe dieser beiden lassen sich zahlreiche andere Cyanverbindungen darstellen. Wenn die konzentrierten Lösungen derselben mit starker Salzsäure behandelt werden, so entstehen die freien Säuren, und wenn man sie mit Lösungen verschiedener Metallsalze behandelt, so erhält man die entsprechenden Salze dieser Säuren. Die wichtigsten Derivate dieser Art sind die folgenden:

Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$	Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3Fe(CN)_6$
Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6$	Kaliumferricyanid, $K_3Fe(CN)_6$
Natriumferrocyanid, $Na_4Fe(CN)_6$	Natriumferricyanid, $Na_3Fe(CN)_6$
Bariumferrocyanid, $Ba_2Fe(CN)_6$	
Ferriferrocyanid, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Ferroferricyanid, $Fe_5[Fe(CN)_6]_2$
Ferrikaliumferrocyanid, $KFeFe(CN)_6$.	

Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. — Dieses Salz lässt sich, wie bereits erwähnt wurde, durch Behandlung von Eisen oder von Oxyden des Eisens mit Kaliumcyanid darstellen. Im grossen stellt man es dar, indem man in geschmolzene Potasche ein Gemenge von Eisenfeile oder Eisendrehspänen mit tierischen Abfallstoffe, Klauen, Hörner, Hufe, Haar u. s. w. einträgt. Oder es wird Potasche mit den Abfallstoffen zusammengeschmolzen und das auf diese Weise gewonnene Kaliumcyanid wird gelöst und mit Ferrokarbonat behandelt, wodurch es in das Ferrocyanid verwandelt wird. Es krystallisiert in grossen gelben Pyramiden des quadratischen Systems. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 3 bis 4 Teilen Wasser, noch leichter in heissem Wasser. Es gibt sein Krystallwasser sehr leicht ab. Wenn es erhitzt wird, so zerfällt es in Kaliumcyanid, Stickstoff und eine Verbindung von Eisen und Kohlenstoff:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + N_2 + FeC_2.$$

Wenn es mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wird, so erleidet es eine Zersetzung, bei welcher Kohlenoxyd entsteht. Dieser Vorgang lässt sich mit Vorteil zur Darstellung dieses Gases benutzen:

$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt die Bildung von Cyanwasserstoffsäure und einer unlöslichen Verbindung von der Formel $KFe(CN)_3$ oder $Fe(CN)_2.KCN$:

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 6HCN + 3K_2SO_4 + 2KFe(CN)_3.$$

Ferrocyanwasserstoff, $H_4Fe(CN)_6$, in der angegebenen Weise dargestellt, bildet eine weisse krystallinische Substanz, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Er nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich unter Abgabe von Cyanwasserstoff in das Ferrisalz der Säure, das sogenannte *Berlinerblau* oder Williamson's Blau. Die Beziehung des Salzes zur Säure ergibt sich aus den Formeln:

$H_4Fe(CN)_6$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
Ferrocyanwasserstoff.	Ferriferrocyanid oder Berlinerblau.

Ferriferrocyanid oder Berlinerblau, $Fe_4[F(CN)_6]_3$. — Diese Verbindung entsteht in Form eines dunkelblauen Niederschlags, wenn man zu der Lösung eines Ferrisalzes eine Lösung von Kaliumferrocyanid hinzufügt:

$$3K_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl.$$

Im reinen Zustand erhält man es durch Behandlung einer Lösung eines Ferrisalzes mit einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff. Wenn zu einem Ueberschuss von Kaliumferrocyanid ein Ferrisalz hinzugefügt wird, so entsteht ein Ferrikaliumsalz, $KFeFe(CN)_6$, das lösliche Berlinerblau. Wenn Berlinerblau mit dem Hydroxyd eines Alkalimetalls erhitzt wird, so wird es zersetzt, und zwar sind die Zersetzungsprodukte das Ferrocyanid des Alkalimetalls und Ferrihydroxyd:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KOH = 3K_4Fe(CN)_6 + 4Fe(OH)_3.$$

Kaliumferricyanid, $K_3Fe(CN)_6$. — Dieses Salz erhält man, wie gesagt, durch Behandlung einer Lösung des Ferrocyanids mit Chlor. Es bildet grosse dunkelrote monokline Säulen. Es löst sich im dreifachen seines Gewichts Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter löslich ist es in heissem Wasser. In alkalischer Lösung wirkt es infolge des Strebens, in das Ferrocyanid überzugehen, als starkes Oxydationsmittel. Der Charakter des Vorgangs wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$6K_3Fe(CN)_6 + 6KOH = 6K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O + 3O.$$

Ferricyanwasserstoff, $H_3Fe(CN)_6$, ist eine krystallisierte Substanz.

Ferroferricyanid, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, das sogenannte Turnbull's Blau, entsteht, wenn man Kaliumferricyanid zu einer Lösung von Ferrosulfat oder einem anderen Ferrosalzes hinzufügt:

$$3FeSO_4 + 2K_3Fe(CN)_6 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4.$$

Von jeder der beiden Säuren, Ferrocyanwasserstoff und Ferricyanwasserstoff, zind zwei Eisensalze theoretisch möglich. Diese vier Salze sind Ferroferrocyanid und Ferriferrocyanid, Ferroferricyanid und Ferriferricyanid. Die Formeln dieser vier Salze sowie der entsprechenden Säuren sind die folgenden:

Säure	$H_4Fe(CN)_6$	Säure	$H_3Fe(CN)_6$
(1) Ferrosalz	$Fe_2Fe(CN)_6$	(3) Ferrosalz	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
(2) Ferrisalz	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	(4) Ferrisalz	$FeFe(CN)_6$.

Von diesen ist (2) Berlinerblau und (3) Turnbull's Blau. Das käufliche Berlinerblau enthält etwas Turnbull's Blau. Wahrscheinlich wird ein Teil des zur Darstellung des Berlinerblaus dienenden Kaliumferrocyanids durch das Ferrisalz oxydiert, wodurch Kaliumferricyanid und ein Ferrosalz zusammenkommen, was die Bildung von Turnbull's Blau zur Folge hat. Man sollte erwarten, dass durch Einwirkung von Kaliumferrocyanid auf die Lösung eines Ferrosalzes das Salz (1) oder Ferroferrocyanid entsteht:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2FeCl_2 = Fe_2Fe(CN)_6 + 4KCl.$$

Es entsteht jedoch statt dessen ein Ferrokaliumsalz von der Formel $K_2FeFe(CN)_6$:

$$K_4Fe(CN)_6 + FeCl_2 = K_2FeFe(CN)_6 + 2KCl.$$

Dasselbe ist ein weisses Pulver, welches auch entsteht, wenn Kaliumferrocyanid bei der Darstellung von Blausäure durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Es ist oben durch die Formel $KFe(CN)_3$ bezeichnet worden, muss aber unter Berücksichtigung der Bildungsweise wahrscheinlich durch die Formel $K_2Fe.Fe(CN)_6$ bezeichnet werden. Ferriferricyanid ist nicht bekannt. Wenn jedoch Lösungen von Kaliumferricyanid und einem Ferrisalz vermischt werden, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe an und enthält vielleicht dieses Salz. Das Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie Ferricyanid und ist möglicherweise sind beide identisch.

Nitroprusside. — Wenn Kaliumferrocyanid mit Salpetersäure behandelt wird, so entsteht Kaliumnitrat. Wenn dieses entfernt und die Lösung mit Natriumkarbonat neutralisiert wird, so entsteht das sogenannte Natriumnitroprussid. Dasselbe krystallisiert sehr schön und findet im Laboratorium Anwendung. Mit löslichen Sulfiden, aber nicht mit Schwefelwasserstoff nimmt es eine intensive blaue Farbe an. Die Zusammensetzung des Salzes wird durch die Formel $Na_2Fe(CN)_5(NO) + 2H_2O$ ausgedrückt. Auch die entsprechende freie Säure, sowie andere Salze derselben sind dargestellt worden.

Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$, entsteht, wenn ein lösliches Hydroxyd zu der Lösung eines Ferrosalzes hinzugefügt wird. Es bildet einen Niederschlag von weisser Farbe. In der Regel erhält man es als eine Masse von grünlicher Farbe, weil es ausserordentlich leicht durch den Sauerstoff der in den Lösungen enthaltenen Luft oxydiert wird. In Berührung mit der Luft nimmt es eine schmutzig grüne und dann eine

braune Farbe an, indem es sich in Ferrihydroxyd verwandelt. Wenn es an der Luft erhitzt wird, so verliert es Wasser und geht durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd über.

Ferrooxyd, FeO, auch Eisenoxydul oder Eisenmonoxyd genannt, entsteht, wenn über Ferrioxyd, welches auf 300° erhitzt ist, Wasserstoff geleitet wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und in das Oxyd Fe_2O_3 übergeht.

Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$. — Diese Verbindung erhält man sehr leicht als einen voluminösen braunroten Niederschlag, wenn man die Lösung eines Ferrisalzes mit Ammoniak versetzt. Durch Abfiltrieren, Waschen und Trocknen wird die Zusammensetzung desselben nicht verändert. Wenn er auf 100° erwärmt oder wenn die Lösung einige Zeit gekocht wird, so entstehen Verbindungen wie FeO.OH, $Fe_2O(OH)_4$, u. s. w. Der letztere leitet sich vom normalen Hydroxyd in folgender Weise ab:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O(OH)_4 + H_2O.$$

Das Mineral Göthit ist das Hydroxyd FeO.OH. Brauneisenerz ist $Fe_4O_3(OH)_6$ und Gelbeisenstein $Fe_2O(OH)_4$. Sie sind sämtlich Derivate des normalen Hydroxyds. Dieses unterscheidet sich vom Aluminiumhydroxyd dadurch, dass es keine sauren Eigenschaften hat. Wenn daher ein Gemisch beider Hydroxyde mit einem ätzenden Alkali behandelt wird, so löst sich nur das Aluminiumhydroxyd. Die Verbindung FeO.OH, welche den Verbindungen AlO.OH und CrO.OH entspricht, bildet unter Umständen Salze. So entsteht z. B. ein Calciumsalz, $\begin{matrix} FeO.O \\ FeO.O \end{matrix}\!\!>\!Ca$, wenn man ein Gemisch von Eisenoxyd und Kalk stark erhitzt. Dasselbe ist offenbar den Spinellen analog zusammengesetzt. Das Magneteisen oder den Magnetit hält man für das entsprechende Ferrosalz,

$\begin{matrix} FeO.O \\ FeO.O \end{matrix} \rangle Fe$. Franklinit ist im wesentlichen das entsprechende Zinksalz, $\begin{matrix} FeO.O \\ FeO.O \end{matrix} \rangle Zn$, doch ist ein Teil des Zinks durch Eisen und Mangan ersetzt.

Ferroferrixyd, Fe_3O_4. — Diese Verbindung, auch Eisenoxydoxydul oder magnetisches Eisenoxyd genannt, ist den Spinellen analog zusammengesetzt und wird als das Ferrosalz des sauren Hydroxyds FeO.OH betrachtet, was durch die Formel $(FeO.O)_2Fe$ ausgedrückt wird. Dieses Oxyd kommt in der Natur als Magnetit oder Magneteisenerz vor, welches in Schweden, Norwegen u. a. O. vorkommt. Es entsteht ferner, wenn Eisen in Sauerstoff verbrennt oder wenn rotglühendes Eisen mit Wasserdampf in Berührung kommt. Der natürliche Magnetit besitzt in vielen Fällen, jedoch nicht immer die Eigenschaft, Eisen anzuziehen oder er ist magnetisch.

Lösliches Ferrihydroxyd entsteht, wenn man frisch gefälltes Ferrihydroxyd in einer Lösung von Ferrichlorid oder Ferriacetat löst und die Lösung der Dialyse unterwirft (s. S. 488). Die Ferrisalze gehen durch die Membran und das Ferrihydroxyd bleibt in Wasser gelöst und bildet eine dunkelrote Flüssigkeit. Es findet in der Medizin Anwendung. Geringe Salzmengen bewirken die Ausscheidung von Ferrihydroxyd aus der Lösung.

Ferrioxyd, **Eisenoxyd**, Fe_2O_3, kommt in der Natur vor und bildet eins der wertvollsten Eisenerze, den Roteisenstein oder Hämatit. Künstlich erhält man es durch Erhitzen des Hydroxyds. Der krystallisierte Hämatit von stahlgrauer Farbe und starkem Metallglanz wird als Eisenglanz bezeichnet. Der gewöhnliche Roteisenstein hat eine rote oder rotbraune Farbe. Das natürliche Oxyd und das künstlich bereitete, wenn es stark erhitzt worden ist, sind in Säuren sehr schwer löslich. Bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure

durch Erhitzen von Ferrosulfat (s. S. 260) bleibt ein Rückstand von Eisenoxyd übrig, der unter dem Namen *Caput mortuum* oder *Kolkothar* als Anstrichfarbe und Poliermittel Verwendung findet. Eine besonders feine Sorte *Polierrot* erhält man durch Erhitzen von Ferrooxalat, FeC_2O_4, an der Luft.

Ferrosulfid, FeS, entsteht durch direkte Vereinigung von Eisen und Schwefel, wenn man ein Gemisch beider Elemente erhitzt. Es wird dargestellt, indem man Eisenfeile mit Schwefel in einem Tiegel erhitzt. Reines Ferrosulfid ist gelb und krystallinisch. Wenn es an der Luft erhitzt wird, so verwandelt es sich bei nicht zu hoher Temperatur in Ferrosulfat. Bei höherer Temperatur sind die Produkte Schwefeldioxyd und Eisenoxyd. Wenn die Lösung eines Ferrosalzes mit Ammoniumsulfid behandelt wird, so wird Ferrosulfid als schwarzes Pulver gefällt. Wenn ein Ferrisalz mit Ammoniumsulfid behandelt wird, so wird es zum Ferrosalz reduziert und dann wird das Eisen als Ferrosulfid ausgeschieden:

$$Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S = 2FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + S;$$

$$2FeSO_4 + 2(NH_4)_2S = 2FeS + 2(NH_4)_2SO_4.$$

Das so dargestellte Sulfid oxydiert sich an der Luft sehr leicht und geht in das Sulfat über. Das durch Zusammenschmelzen von Eisenfeile und Schwefel bereitete Sulfid dient zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Ferrisulfid, Fe_2S_3, ist das dem Ferrioxyd, Fe_2O_3, analog zusammengesetzte Sulfid des Eisens. Man stellt es dar, indem man Eisen und Schwefel im richtigen Gewichtsverhältnis mischt und das Gemisch erhitzt.

Ebenso wie es Salze gibt, die sich von dem Hydroxyd $FeO.OH$ ableiten, gibt es auch Salze, die sich von dem entsprechenden Hydrosulfid, $FeS.SH$, ableiten. Das Kaliumsalz, das Natriumsalz und einige andere sind künstlich dar-

gestellt worden. Kupferkies, $FeCuS_2$, ist wahrscheinlich das Cuprosalz, SFe—S—Cu.

Ferrokarbonat, $FeCO_3$. — Diese Verbindung kommt in der Natur als Spateisenstein vor. Derselbe krystallisiert in Formen, die mit denen des Kalkspats oder Calciumkarbonats, $CaCO_3$, Aehnlichkeit haben. Eisenkarbonat löst sich auch wie Calciumkarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser auf und ist daher in natürlichem Wasser enthalten, welches mit Spateisenstein in Berührung kommt. Wenn die Lösung eines Ferrosalzes mit einem löslichen Karbonat behandelt wird, so entsteht ein weisser Niederschlag von Ferrokarbonat. Derselbe verwandelt sich jedoch an der Luft sehr schnell in Ferrohydroxyd, mit welchem die Kohlensäure kein Salz bildet. In dieser Hinsicht zeigt Ferrihydroxyd dasselbe Verhalten wie die Hydroxyde von Aluminium und Chrom. Wenn daher zu der Lösung eines Ferrisalzes ein lösliches Karbonat hinzugefügt wird, so wird das Hydroxyd, und nicht Ferrikarbonat ausgeschieden.

Ferrosulfat, $FeSO_4$. — Diese wichtige Verbindung stellt man dar, indem man Eisenkies an der Luft verwittern lässt oder indem man Eisen in Schwefelsäure löst. Sie wird gewöhnlich Eisenvitriol oder grüner Vitriol genannt (s. S. 678). Unter gewöhnlichen Umständen krystallisiert er wie Zinkvitriol, Magnesiumsulfat u. s. w. in durchsichtigen monoklinen Krystallen mit sieben Molekülen Wasser. Wenn er erhitzt wird, so gibt er sechs derselben leicht, das letzte dagegen nur schwierig ab. Dies Verhalten macht es wahrscheinlich, dass das Salz ein Derivat der Tetrahydroxylschwefelsäure ist, wie es die Formel $SO\begin{cases}(OH)_2\\ O\diagdown \\ O\diagup Fe\end{cases}$ ausdrückt. Während das Ferrosulfat gewöhnlich monoklin krystallisiert, nimmt es die rhombische Form an, wenn eine übersättigte Lösung

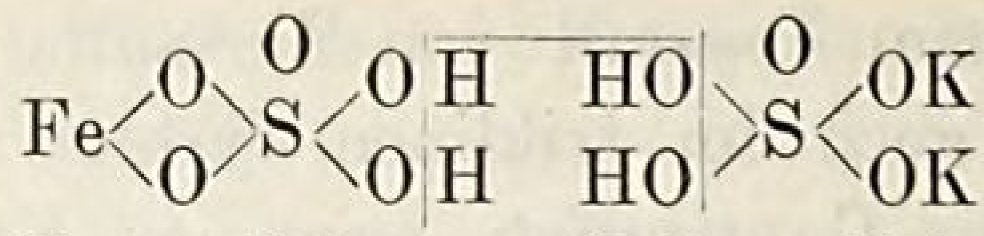
desselben mit einem Krystall von Zinksulfat berührt wird. Es krystallisiert auch im triklinen System mit fünf Molekülen Wasser, wie Cuprisulfat, wenn ein Krystall des letzteren in eine konzentrierte Lösung des Salzes gebracht wird. An der Luft verwandelt sich Ferrosulfat in eine Verbindung, die Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, und Ferrihydroxyd oder wahrscheinlich ein basisches Ferrisulfat, $Fe_3(SO_4)_3(OH)_3$, enthält:

$$6FeSO_4 + 3O + 3H_2O = 2Fe_3(SO_4)_3(OH)_3 \text{ oder}$$
$$6FeSO_4 + 3O + 3H_2O = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe(OH)_3.$$

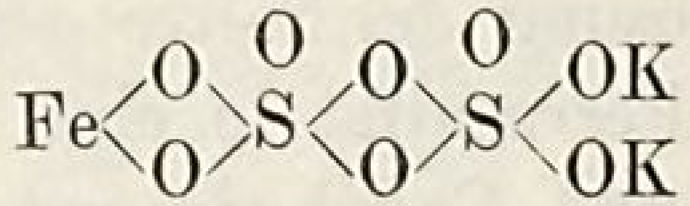
Dieselbe Umwandlung findet statt, wenn eine Lösung von Ferrosulfat der Luft ausgesetzt wird. Wenn dieselbe in Gegenwart von Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln behandelt wird, so wird das Ferrosulfat vollständig in Ferrisulfat verwandelt:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Es absorbiert wie andere lösliche Ferrosalze Stickstoffoxyd, und wenn die Lösung dieser unbeständigen Verbindung erhitzt wird, so wird das Stickstoffoxyd abgegeben. Ferrosulfat findet in der Färberei, in der Tintenfabrikation Anwendung. Auch als Desinfektionsmittel wird es benutzt. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet das Ferrosulfat Doppelsalze, z. B. $FeK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$, u. s. w. Dieselben oxydieren sich nicht so leicht wie das einfache Salz und man benutzt sie daher mit Vorteil im Laboratorium, wenn man ein reines Ferrosalz braucht. Diese Salze enthalten nicht wie das Ferrosulfat sieben, sondern nur sechs Moleküle Krystallwasser, und zwar werden dieselben sämtlich leicht abgegeben, wenn die Salze erhitzt werden. Es scheint daher, dass diese aus dem Ferrosulfat dadurch entstehen, dass ein Molekül des Wassers durch ein Molekül Sulfat ersetzt wird. Dies erklärt sich leicht, wenn man das Ferrosulfat und die übrigen Salze als Salze der Tetrahydroxylschwefelsäure betrachtet. Die Beziehung zwischen dem Doppelsulfat und dem einfachen Sulfat wird dann durch die folgenden Formeln ausgedrückt:



Ferrosulfat. Kaliumsulfat.



$= FeK_2(SO_4)_2$.

Kaliumferrosulfat.

Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$. — Dieses Salz erhält man, wie gesagt, durch Oxydation des Ferrosulfats. Es entsteht auch, wenn man Ferrioxyd oder Ferrihydroxyd in Schwefelsäure löst. Wenn die Lösung verdampft wird, so bleibt das Salz als eine weisse wasserfreie Masse zurück. Es bildet leicht basische Salze, deren Zusammensetzung nicht genau bekannt ist. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, die dem Alaun entsprechend zusammengesetzt sind und auch wie dieser krystallisieren, z. B. $FeK(SO_4)_2 + 12H_2O$, $Fe(NH_4)(SO_4)_2 + 12H_2O$, u. s. w.

Ferrophosphat, $Fe_3(PO_4)_2$, kommt in der Natur mit acht Molekülen Wasser krystallisiert als Vivianit vor. Ferrophosphat und Ferriphosphat, $FePO_4$, sind beide in Wasser unlöslich und entstehen, wenn man Lösungen von Ferrosalzen und Ferrisalzen mit Natriumphosphat behandelt.

Eisensäure, H_2FeO_4, ist der Mangansäure und der Chromsäure entsprechend zusammengesetzt. Die Säure selbst ist nicht bekannt. Das Kaliumsalz derselben entsteht, wenn Eisen oder Eisenoxyd mit Salpeter erhitzt wird, oder wenn Chlor in eine Kaliumhydroxydlösung eingeleitet wird, die Eisenoxyd suspendiert enthält:

$$Fe(OH)_3 + 2KOH + 3Cl = K_2FeO_4 + H_2O + 3HCl.$$

Alle Ferrate sind unbeständige Verbindungen, indem sich das Eisen in eine Ferriverbindung zurückzuverwandeln strebt.

Eisendisulfid, FeS_2. In dieser Verbindung, welcher keine Sauerstoffverbindung des Eisens entspricht, ist das

Metall anscheinend vierwertig. Das Disulfid kommt in der Natur weit verbreitet vor. Es krystallisiert sowohl im regulären, als auch im rhombischen System. Das erstere heisst Pyrit, Eisenkies oder Schwefelkies, das letztere Markasit, Strahlkies oder Wasserkies. Es kann künstlich dargestellt werden, und es ist auch gelungen, kleine Krystalle von der Form des Pyrits zu erzeugen. Welche Veränderungen es erleidet, wenn es erhitzt wird, ist bereits bei Besprechung des sogenannten Röstens der Eisenerze, sowie sonstiger Erze angeführt worden. Der Schwefelkies hat eine goldgelbe Farbe, die oft zu Verwechselungen desselben mit edlen Metallen Veranlassung gegeben hat.

Arsenkies, FeAsS, kommt in der Natur vor und dient zur Gewinnung von Arsen. Wenn er nämlich erhitzt wird, so gibt er das Arsen ab und es bleibt Ferrosulfid zurück (s. S. 357).

Reaktionen, die für die chemische Analyse wichtig sind. — *Ferroverbindungen.* — Die Reaktionen der Ferroverbindungen mit den *löslichen Hydroxyden* und *Karbonaten*, mit *Ammoniumsulfid*, *Kaliumferrocyanid* und mit *Oxydationsmitteln* sind bereits im Vorhergehenden erklärt worden. Mit Ammoniumsalzen bildet Ferrochlorid Doppelsalze, welche löslich sind. Wenn daher zu einer Lösung des Salzes Ammoniumchlorid hinzugefügt wird, so wird durch Ammoniak das Hydroxyd nicht gefällt. Ammoniak fällt aus der Lösung eines Ferrosalzes das Hydroxyd nicht vollständig, weil sich ein Ammoniumsalz bildet. Wenn aber die Lösungen dieser Doppelsalze an der Luft stehen, so werden dieselben oxydiert und es scheidet sich Ferrihydroxyd aus. Die Reaktionen mit Kaliumcyanid werden durch das über die Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs und des Ferricyanwasserstoffs Gesagte verständlich gemacht.

Ferriverbindungen. — Die Reaktionen der Ferriverbin-

dungen mit den *löslichen Hydroxyden* und *Karbonaten*, mit *Ammoniumsulfid*, *Kaliumferrocyanid* und *Kaliumferricyanid* sind bereits erklärt worden. Wenn *Schwefelwasserstoff* in die Lösung eines Ferrisalzes eingeleitet wird, so wird das Ferrisalz unter Ausscheidung von Schwefel in das entsprechende Ferrosalz verwandelt und die Lösung erhält durch den ausgeschiedenen Schwefel ein milchiges Ansehen:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S;$$
$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S.$$

Wenn die neutrale Lösung eines Ferrisalzes mit *suspendiertem Bariumkarbonat* behandelt wird, so wird das Eisen als Hydroxyd ausgeschieden.

Wenn die neutrale Lösung eines Ferrisalzes mit *Kaliumacetat* oder *Natriumacetat* behandelt wird, so nimmt sie infolge der Bildung von Ferriacetat, welches gelöst bleibt, eine dunkelrote Farbe an. Wenn die Lösung gekocht wird, so zerfällt das Acetat in Essigsäure und Ferrihydroxyd, welches ausgeschieden wird:

$$FeCl_3 + 3NaC_2H_3O_2 = Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3NaCl;$$
$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3C_2H_4O_2.$$

Wenn die Lösung eines Ferrisalzes mit *Kaliumsulfocyanat*, KCNS, versetzt wird, so nimmt dieselbe eine blutrote Farbe an. Dies findet selbst in äusserst verdünnten Lösungen statt.

Die Boraxperle wird durch Eisenverbindungen in der Reduktionsflamme grün, in der Oxydationsflamme braunrot bis gelbrot gefärbt.

Kobalt, Co (A.G. 58.74).

Allgemeines. — Kobalt und Nickel bilden, wie bereits erwähnt wurde, vorzugsweise Verbindungen, die den Ferroverbindungen analog zusammengesetzt sind. Kobalt bildet jedoch, ebenso wie Nickel, einige Verbindungen, die den Ferriverbindungen entsprechen, und zwar tritt die Fähigkeit, derartige Verbindungen zu bilden, bei Kobalt etwas stärker

hervor, als bei Nickel. Die Kobaltsalze bilden zahlreiche Verbindungen mit Ammoniak, die sehr eingehend untersucht worden sind.

Vorkommen und Darstellung. — Kobalt kommt in der Natur fast immer zusammen mit Nickel vor. Die wichtigsten Kobaltmineralien sind der Spieskobalt, $CoAs_2$, und der Glanzkobalt oder Kobaltglanz, $CoS_2 . CoAs_2$. In beiden Verbindungen ist das Kobalt zum Teil durch Eisen und gewöhnlich auch Nickel ersetzt. Das Erz wird zunächst durch Rösten und Schmelzen in Gebläseöfen gereinigt. Das Produkt wird in Salzsäure gelöst und mit einer geringen Menge von Calciumhypochlorit und Calciumhydroxyd behandelt, um Eisen und Arsen zu entfernen. Dann wird durch Schwefelwasserstoff Kupfer und Wismut entfernt und zuletzt durch Calciumhypochlorit Kobaltihydroxyd, $Co(OH)_3$, gefällt. Dies lässt sich leicht in das Oxyd, Co_2O_3, verwandeln, und aus diesem kann das Metall durch Erhitzen in einem Strom von Wasserstoff dargestellt werden. Man erhält dasselbe auch, wenn man das Oxalat auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt.

Eigenschaften. — Die Farbe des Kobalts ist silberweiss mit einem Stich ins Rötliche. Es ist härter als Eisen und schmilzt bei einer etwas niedrigeren Temperatur als dieses. Es ist zähe und hat das spezifische Gewicht 8.9. Es löst sich in Salpetersäure.

Kobaltchlorid, $CoCl_2$, erhält man durch Erhitzen von Kobalt in Chlorgas und durch Lösen von Kobaltkarbonat in Salzsäure. Aus der Lösung krystallisiert es in dunkelroten Säulen von der Zusammensetzung $CoCl_2 + 6H_2O$. Das wasserfreie Salz ist blau. Wenn das blaue Salz mit Wasser behandelt wird, so wird es rot, und wenn das rote Salz erhitzt wird, so wird es blau. Dieser Unterschied in der Farbe der wasserfreien und der wasserhaltigen Salze ist charakte-

ristisch für die Kobaltsalze. Wenn man ein Blatt Papier mit einer verdünnten Lösung eines dieser Salze beschreibt, so ist die Farbe der Schriftzeichen nicht bemerkbar. Hält man aber das Papier vor ein Feuer, so verliert das Salz Wasser und die blaue Farbe des wasserfreien Salzes tritt deutlich hervor, da die blaue Farbe desselben intensiver ist als die rote Farbe des wasserhaltigen Salzes. Wenn das Salz feucht wird, so wird es wieder unsichtbar. Auf diesem Verhalten der Kobaltsalze beruht die Darstellung der sogenannten *sympathetischen Tinten.*

Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$, entsteht als roter Niederschlag, wenn man die Lösung eines Kobaltosalzes mit einem löslichen Hydroxyd versetzt und den zuerst entstehenden blauen Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist, stehen lässt. In Berührung mit der Luft verwandelt es sich in Kobaltihydroxyd und dieses zerfällt in Wasser und *Kobaltioxyd*, Co_2O_3.

Kobaltooxyd oder Kobaltoxydul, CoO, entsteht, wenn man das entsprechende Hydroxyd vorsichtig unter Abschluss der Luft erhitzt. Wenn es an der Luft erhitzt wird, so verwandelt es sich in das dem Ferroferrioxyd entsprechende Kobaltokobaltioxyd, Co_3O_4. Dieses entsteht auch, wenn Kobaltioxyd, Co_2O_3, an der Luft erhitzt wird.

Kobaltihydroxyd, $Co(OH)_3$, entsteht, wenn die Lösung eines Kobaltsalzes mit Calciumhypochlorit versetzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver. Wenn es erhitzt wird, so verwandelt es sich in schwarzes *Kobaltioxyd*, Co_2O_3.

Kobaltmonosulfid, CoS, ist der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn die Lösung eines Kobaltsalzes mit Ammoniumsulfid versetzt wird. Es unterscheidet sich vom Ferrosulfid dadurch, dass es in verdünnten Säuren nicht löslich ist. Andere Sulfide des Kobalts sind Co_3S_4 und CoS_2. Das erstere ist das Mineral Linneït, das letztere kommt mit

anderen Sulfiden verbunden vor, z. B. im Kobaltglanz, $CoS_2 . CoAs_2$.

Cyanide. — Kobaltocyanid ist eine unlösliche Verbindung von schmutzigroter Farbe, welche entsteht, wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes mit Kaliumcyanid versetzt. Es löst sich in überschüssigem Kaliumcyanid unter Bildung eines Doppelcyanids, $K_4Co(CN)_6$, die dem Kaliumferrocyanid entsprechend zusammengesetzt ist. Wenn diese Lösung gekocht wird, so wird das Cyanid oxydiert und es entsteht eine dem Kaliumferricyanid entsprechende Verbindung:

$$2K_4Co(CN)_6 + H_2O + O = 2K_3Co(CN)_6 + 2KOH.$$

Diese Verbindung stimmt in ihrem Verhalten mit der entsprechenden Eisenverbindung überein. Das Kobalt wird aus derselben durch Ammoniumsulfid oder Natriumhydroxyd nicht ausgeschieden. Durch dieses Verhalten gegen Kaliumcyanid unterscheiden sich die Kobaltsalze von den Nickelsalzen.

Smalte. — Die unter diesem Namen bekannte schöne blaue Farbe ist im wesentlichen ein Kobaltglas, in welchem Kobalt die Stelle des Calciums einnimmt. Sie wird durch Zusammenschmelzen von Kobaltverbindungen mit Quarz und Kaliumkarbonat dargestellt. Das Glas, welches man auf diese Weise erhält, wird fein gemahlen und als Farbe benutzt. Dieselbe verändert sich im Sonnenlicht nicht und wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen.

Verbindungen des Ammoniaks mit Kobaltsalzen. — Wenn die Lösungen von Kobaltsalzen in Ammoniak der Luft ausgesetzt werden, so erleiden sie im allgemeinen eine Oxydation und es entsteht eine ganze Reihe von komplizierten Salzen. Als Beispiele mögen die Chloride angeführt werden, da sie zu den am besten untersuchten gehören. Wenn eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorid der Luft ausgesetzt wird, so entsteht zuerst eine Verbindung von der Zusammensetzung $Co(NH_3)_3Cl_3 + H_2O$, das sogenannte *Dichrokobalt-*

chlorid. Zugleich entsteht eine andere Verbindung, das sogenannte *Praseokobaltchlorid*, von der Zusammensetzung $Co(NH_3)_4Cl_3 + H_2O$. Wenn man eine Lösung von Kobaltchlorid in konzentriertem Ammoniak länger stehen lässt, als zur Bildung der vorhergehenden Verbindung erforderlich ist oder wenn ein Oxydationsmittel angewandt wird, so entsteht ein Produkt von der Zusammensetzung $Co(NH_3)_5Cl_3$, das sogenannte *Pupureokobaltchlorid*. Bei weiterer Einwirkung von Oxydationsmitteln endlich entsteht *Luteokobaltchlorid*, $Co(NH_3)_6Cl_3$. Diese Verbindungen bilden eine Reihe, in welcher jedes Glied einmal NH_3 mehr enthält, als das vorhergehende:

$$Co(NH_3)_3Cl_3$$
$$Co(NH_3)_4Cl_3$$
$$Co(NH_3)_5Cl_3$$
$$Co(NH_3)_6Cl_3.$$

Sie können als Verbindungen von Kobaltichlorid mit einer wechselnden Anzahl von Ammoniakmolekülen betrachtet werden. Die erste lässt sich am einfachsten als eine den Merkurammoniumverbindungen analog gebildete Verbindung betrachten (s. S. 718). Man bezeichnet sie daher gewöhnlich als ein Derivat des Ammoniumchlorids, welches aus drei Molekülen dieser Verbindung dadurch entsteht, dass drei Wasserstoffatome durch ein dreiwertiges Kobaltatom ersetzt werden. Wir wissen übrigens über die Konstitution dieser Verbindungen sehr wenig.

Wenn eine Lösung von Kobaltchlorid in Ammoniak, die durch den Einfluss der Luft rot geworden ist, bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter Salzsäure behandelt wird, so entsteht ein ziegelroter Niederschlag von *Roseokobaltchlorid*, $Co(NH_3)_5Cl_3$, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Purpureokobaltchlorid hat.

Wenn man die angeführten Reaktionen mit dem Kobaltnitrat oder dem Kobaltsulfat ausführt, so entstehen die den

erwähnten Chloriden entsprechenden Nitrate oder Sulfate. So kennt man von Roseosalzen und Luteosalzen die folgenden:

Roseosalze.	*Luteosalze.*
$Co(NH_3)_5Cl_3$	$Co(NH_3)_6Cl_3$
$Co(NH_3)_5(NO_3)_3$	$Co(NH_3)_6(NO_3)_3$
$[Co(NH_3)_5]_2(SO_4)_3$	$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$.

Nickel, Ni (A.G. 58.56).

Allgemeines. — Nickel unterscheidet sich vom Kobalt dadurch, dass es viel weniger leicht als dieses Verbindungen bildet, in denen es dreiwertig ist. Es bildet jedoch ein Oxyd von der Zusammensetzung Ni_2O_3 und das entsprechende Hydroxyd $Ni(OH)_3$. In allen anderen Verbindungen ist es zweiwertig, dieselben entsprechen also den Ferroverbindungen.

Vorkommen und Darstellung. — Nickel kommt gediegen in Meteoriten vor. Die wichtigsten Mineralien, welche Nickel enthalten, sind das Arsenid, NiAs, der sogenannte Niccolit oder Kupfernickel, und das Sulfarsenid, NiSAs oder $NiS_2 . NiAs_2$, der Arsennickelkies oder Gersdorffit. Aus den Erzen wird das Oxyd in derselben Weise gewonnen wie das Kobaltoxyd aus den Kobalterzen. Das Oxyd wird in würfelförmige Stücke gepresst und diese werden mit Kohlenpulver gemischt und geglüht. Daher kommt das Nickel stets in Form von würfelförmigen Stücken in den Handel.

Eigenschaften. — Die Farbe des Nickels ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche. Es ist sehr hart und in hohem Grade politurfähig. Das Metall ist in seinem gewöhnlichen Zustand spröde, wenn es aber etwas Magnesium oder Phosphor enthält, so ist es sehr dehnbar. Sein spezifisches Gewicht ist 8.9 und es schmilzt bei einer hohen Temperatur. An der Luft verändert es sich nicht. Es löst sich langsam in Salzsäure und Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure. Es ist wie das Eisen magnetisch.

Legierungen. — Nickellegierungen finden vielfache Anwendung. *Neusilber* ist eine Legierung von Kupfer, Zink und Nickel. Verschiedene Nickellegierungen dienen zur Herstellung von Scheidemünzen. Die nordamerikanischen 5- und 10-Centstücke, die deutschen 5- und 10-Pfennigstücke bestehen aus einer Legierung von 25 Prozent Nickel und 75 Prozent Kupfer. Auch in Belgien und in der Schweiz werden Nickelmünzen geprägt.

Andere Anwendungen des Nickels. — Man überzieht gegenwärtig vielfach eiserne Gegenstände mit einer dünnen Nickelschicht, um sie vor Rosten zu schützen. Die Vernickelung wird wie die Versilberung und die Vergoldung vermittelst der Elektrolyse ausgeführt. Als Bad dient eine Lösung von Ammoniumnickelsulfat.

Nickelchlorid, $NiCl_2$, krystallisiert aus wässeriger Lösung mit sechs Molekülen Wasser. Die Krystalle sind von grüner Farbe, das wasserfreie Salz ist gelb. Die Nickelsalze besitzen im allgemeinen im wasserhaltigen Zustand eine grüne, im wasserfreien Zustand eine gelbe Farbe.

Nickelhydroxydul, $Ni(OH)_2$, entsteht, wenn ein Nickelsalz mit einem löslichen Hydroxyd behandelt wird und ist eine grüne unlösliche Substanz. Wenn es erhitzt wird, verwandelt es sich in das grüne *Oxydul*, NiO.

Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_3$, scheidet sich als schwarzes Pulver aus der Lösung eines Nickelsalzes aus, wenn dieselbe mit Natriumhypochlorit behandelt wird.

Cyanide. — Wenn Kaliumcyanid zu der Lösung eines Nickelsalzes hinzugefügt wird, so scheidet sich grünlichweisses Nickelcyanid, $Ni(CN)_2$, aus, welches mit einem Ueberschuss von Kaliumcyanid das Salz $Ni(CN)_2 . 2KCN$ bildet. Dasselbe erleidet keine Veränderung, wenn es mit Kaliumcyanid ge-

kocht wird. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der Lösung des Doppelcyanids Nickelcyanid aus. Wenn das Doppelcyanid mit gefälltem Quecksilberoxyd gekocht wird, so wird Nickeloxydul ausgeschieden.

Reaktionen von Kobalt und Nickel, die für die chemische Analyse wichtig sind. — Die Reaktionen mit den *löslichen Hydroxyden* sind bereits erwähnt worden. Mit *Ammoniumsulfid* geben beide schwarze Sulfide, die von verdünnter Salzsäure nicht leicht gelöst werden. Aus den Lösungen der Acetate fällt *Schwefelwasserstoff* die Sulfide. Nickelsulfid ist in Ammoniumsulfid etwas löslich und die Lösung hat eine bräunlichgelbe Farbe.

Die Einwirkung der Hypochlorite auf die Lösungen der Nickelsalze und Kobaltsalze ist bereits erklärt worden, ebenso die Reaktionen mit Kaliumcyanid. Vermittelst der letzteren lassen sich die beiden Metalle leicht von einander trennen.

Wenn eine Lösung von *Kaliumnitrit* zu der Lösung eines Kobaltsalzes, die freie Essigsäure oder Salpetersäure enthält, hinzugefügt wird, so entsteht ein Niederschlag von Kobaltikaliumnitrit. Dasselbe ist eine Verbindung von Kobaltinitrit, $Co(NO_2)_3$, und Kaliumnitrit, deren Zusammensetzung durch die Formel $Co(NO_2)_3 . 3KNO_2$ ausgedrückt wird. Bei der Bildung der Verbindung findet eine Oxydation des Kobaltosalzes statt, und zwar wird dieselbe durch einen Teil des frei werdenden Stickstofftrioxyds bewirkt. Für Kobaltchlorid wird der Vorgang durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CoCl_2 + 7KNO_2 + 2C_2H_4O_2 =$$
$$2KCl + Co(NO_2)_3 . 3KNO_2 + 2KC_2H_3O_2 + H_2O + NO.$$

Nickel bildet keine ähnliche Verbindung eines Nickelisalzes, sondern es bildet einfach ein Doppelnitrit, welches das Nickelosalz enthält. Die Formel desselben ist $Ni(NO_2)_2 . 4KNO_2$.

Kobaltverbindungen färben die Phosphorsalzperle sowohl in der Reduktionsflamme, als auch in der Oxydationsflamme

blau. Nickel erteilt derselben in der Oxydationsflamme eine rötlichbraune Farbe, die sich beim Erkalten der Perle in blassgelb verwandelt. In der Reduktionsflamme nimmt sie eine graue Farbe an.

Bemerkung. — Nach neueren Untersuchungen, deren Resultate soeben veröffentlicht worden sind, sind die Substanzen, welche man bis jetzt als die reinen Elemente Kobalt und Nickel betrachtet hat, Gemische. Jedes derselben enthält einen zweiten Bestandteil, der, wie es scheint, in beiden Fällen derselbe und zwar ein neues Element ist. Die als Nickel bezeichnete Substanz enthält ungefähr zwei Prozent dieses neuen Elementes. Die genauen Atomgewichte von Nickel und Kobalt sind noch nicht bekannt.

VIERUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

Elemente der Familie VIII, Untergruppe B: Ruthenium. Rhodium. Palladium.

Elemente der Familie VIII, Untergruppe C: Osmium. Iridium. Platin.

Allgemeines. — Vergleicht man die Glieder der drei Untergruppen der Familie VIII mit Rücksicht auf ihre Atomgewichte und spezifischen Gewichte, so ergibt sich die folgende bemerkenswerte Tabelle:

Fe		Co		Ni	
A.G.	55.88	A.G.	58.74	A.G.	58.56
Sp.G.	7.8	Sp.G.	8.5	Sp.G.	8.8
Ru		Rh		Pd	
A.G.	103.5	A.G.	104.1	A.G.	106.2
Sp.G.	12.26	Sp.G.	12.1	Sp.G.	11.5
Os		Ir		Pt	
A.G.	191	A.G.	192.5	A.G.	194.3
Sp.G.	22.48	Sp.G.	22.42	Sp.G.	21.50.

Die Atomgewichte und die spezifischen Gewichte der Glieder jeder Untergruppe sind, wie man sieht, annähernd gleich. Aber ebenso wie wir bei dem Uebergang vom Eisen zum Nickel in der Eisengruppe eine regelmässige Aenderung in dem chemischen Verhalten beobachten, so beobachten wir auch in den beiden anderen Gruppen eine ähnliche Steigerung der Eigenschaften. Was die Mannigfaltigkeit der Verbindungen betrifft, welche sie bilden, so haben Ruthenium

und Osmium mit dem Eisen eine grössere Aehnlichkeit als mit Rhodium und Iridium. Ebenso stimmen in dieser Hinsicht Rhodium und Iridium mehr unter einander als mit Palladium und Platin überein. Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigen Palladium und Platin. Diese Beziehungen erkennt man deutlich, wenn man die Formeln einiger der Hauptverbindungen dieser Elemente tabellarisch zusammenstellt:

Ru und Os		Rh und Ir		Pd und Pt	
RuO_4	OsO_4	RhO_2	IrO_2	PdO_2	PtO_2
$HRuO_4$		Rh_2O_3	Ir_2O_3	PdO	PtO
H_2RuO_4	H_2OsO_4	RhO	IrO	Pd_2O	
RuO_2	OsO_2		$IrCl_4$	$PdCl_4$	$PtCl_4$
Ru_2O_3	Os_2O_3	$RhCl_3$	$IrCl_3$	$PdCl_2$	$PtCl_2$
RuO	OsO		$IrCl_2$		
$RuCl_4$	$OsCl_4$				
$RuCl_3$	$OsCl_3$				
$RuCl_2$	$OsCl_2$.				

Die Elemente Ruthenium und Osmium haben ebenso wie das Eisen im Gegensatz zu Kobalt und Nickel mehr als die übrigen Elemente der Familie den Charakter säurebildender Elemente. Das Ruthenium bildet nicht nur die der Eisensäure, Mangansäure und Chromsäure entsprechende Rutheniumsäure, H_2RuO_4, sondern auch eine der Permangansäure entsprechende Perrutheniumsäure. Das Osmium bildet eine Osmiumsäure, H_2OsO_4, aber wie es scheint, keine Perosmiumsäure. Diese beiden Elemente bilden die höchsten aller bekannten Oxyde, nämlich die Tetroxyde RuO_4 und OsO_4, in denen die Elemente achtwertig sind. Weder Rhodium, noch Iridium bilden Säuren. Soweit ihre Oxyde und Chloride in Betracht kommen, erinnern sie mehr als irgend ein anderes Element an Mangan, doch haben die Oxyde nur schwache basische Eigenschaften. Was endlich das letzte Paar, Palladium und Platin, betrifft, so bilden diese beiden keine Oxyde

von der allgemeinen Formel M_2O_3, sondern sie sind wie die Glieder der Familie IV entweder zweiwertig oder vierwertig. Palladium bildet allerdings auch ein dem Silberoxyd, Ag_2O, analog zusammengesetztes Suboxyd, Pd_2O, in welchem es anscheinend einwertig ist. Die Glieder der Familie VIII bilden in der That das Verbindungsglied zwischen den Gliedern der Familie VII und der Familie I. In dem Mangan erreicht, wie wir gesehen haben, die Valenz ein Maximum. Es ist in seinen Verbindungen siebenwertig, sechswertig, vierwertig, dreiwertig und zweiwertig. Wenn wir zum Eisen übergehen, so finden wir, dass die Siebenwertigkeit verschwunden ist. Dieses ist in seinen kompliziertesten Verbindungen, wie in der Eisensäure, H_2FeO_4, sechswertig, es tritt aber hauptsächlich als dreiwertiges oder zweiwertiges Element auf. Kobalt ferner bildet, wie wir gesehen haben, einige Verbindungen, in denen es dreiwertig ist, im allgemeinen ist es jedoch zweiwertig und Nickel ist überhaupt fast gar nicht dreiwertig. Nickel hat in seinen Verbindungen Aehnlichkeit mit dem Kupfer in den Cuproverbindungen, und Kupfer ist das nächste Element, wenn sie nach steigendem Atomgewicht geordnet werden. Andererseits schliesst sich das Kupfer den Gliedern der Gruppe A der Familie I an. Es ist in den Cuproverbindungen einwertig.

Eine ähnliche Zunahme der Komplexität der Verbindungen beobachten wir, wenn wir vom Zirkonium zum Niob und Molybdän übergehen, und man sollte erwarten, unter Mangan in Familie VII ein Element zu finden, welches ähnliche Verbindungen bildet wie das Mangan und welches den Uebergang zu dem achtwertigen Element Ruthenium bildet. Wenn man die Beziehung zwischen Eisen und Ruthenium betrachtet, ist man versucht zu vermuten, dass dieses unbekannte Element in einigen unbeständigen Verbindungen neunwertig sein kann. Während das Ruthenium in seinem höchsten Oxyd achtwertig ist, ist es auch siebenwertig in der

Verbindung $HRuO_4$, sechswertig in H_2RuO_4, vierwertig in RuO_2, dreiwertig in Ru_2O_3 und zweiwertig in RuO. Rhodium dagegen ist nur vierwertig, dreiwertig und zweiwertig, und Palladium vierwertig, zweiwertig und einwertig. Ebenso wie Nickel den Uebergang zum Kupfer bildet, bildet Palladium den Uebergang zum Silber.

Ueber die Reihe, welche von Osmium, Iridium und Platin gebildet wird, ist nicht soviel bekannt wie über die eben erwähnte Reihe, obwohl die drei Elemente selbst sorgfältig untersucht worden sind. Man beobachtet hier dieselbe Abnahme der Valenz vom Osmium zum Platin, und ebenso wie Nickel auf Kupfer und Palladium auf Silber führt, so führt Platin naturgemäss auf Gold in Familie I.

Die Platinmetalle.

Die sechs Elemente der beiden Untergruppen B und C der Familie VIII werden gewöhnlich mit dem gemeinsamen Namen Platinmetalle bezeichnet. Sie kommen zusammen in der Natur vor, und zwar in Legierungen, in denen gewöhnlich alle sechs Metalle enthalten sind. Sie enthalten 50 bis 80 Prozent, zuweilen noch mehr Platin. Diese Legierungen finden sich im Ural, in Kalifornien, Australien, Borneo und einigen anderen Orten in Form kleiner Stücke, die mit Sand und Erde vermischt sind. Sie enthalten in der Regel auch Gold, Eisen und Kupfer. Palladium bildet ferner einen Bestandteil eines in Brasilien vorkommenden Golderzes.

Metallurgie. — Die Gewinnung der Metalle aus den Erzen stützt sich auf die folgenden Thatsachen: (1) Gold ist löslich in verdünntem, Platin dagegen nur in konzentriertem *Königswasser*; (2) Platinchlorid, $PtCl_4$, und Iridiumchlorid, $IrCl_4$, bilden mit Ammoniumchlorid schwer lösliche Verbindungen von den Formeln $(NH_4)_2PtCl_6(PtCl_4 . 2NH_4Cl)$ und $(NH_4)_2IrCl_6(IrCl_4 . 2NH_4Cl)$. Wenn diese Verbindungen

geglüht werden, so werden sie vollständig zersetzt und die Metalle bleiben zurück. Wenn daher das Platinerz so gut als möglich von den sandigen und erdigen Beimengungen getrennt ist, wird es zuerst mit verdünntem und dann mit konzentriertem *Königswasser* behandelt. Das erstere löst das Gold, das letztere das Platin nebst etwas Iridium, und es bleibt eine Legierung von Iridium und Osmium zurück.

Wenn die Lösung, welche man auf diese Weise erhält, mit Ammoniumchlorid behandelt wird, so werden beide Metalle ausgeschieden, und wenn der Niederschlag geglüht wird, so bleiben die beiden Metalle in Form einer schwammigen Masse zurück. Dieselbe besteht hauptsächlich aus Platin und enthält nur sehr wenig Iridium.

Ruthenium, Ru (A.G. 103.5).

Darstellung. — Das Ruthenium wird aus dem Rückstand gewonnen, der ungelöst bleibt, wenn Platinerz mit konzentriertem Königswasser behandelt wird.

Eigenschaften. — Wenn es in Sauerstoff erhitzt wird, so verbrennt es zu Rutheniumdioxyd, RuO_2. Es ist unlöslich in Säuren und fast unlöslich in Königswasser. Infolge seiner Fähigkeit, Salze der Rutheniumsäure zu bilden, geht es in eine lösliche Verbindung über, wenn man es mit Kaliumhydroxyd und einem Oxydationsmittel, z. B. Salpeter oder Kaliumchlorat, zusammenschmilzt und die Masse mit Wasser behandelt.

Chloride. — Wenn es in Chlor erhitzt wird, so entsteht Rutheniumdichlorid, $RuCl_2$, und etwas Rutheniumtrichlorid, $RuCl_3$. Das Tetrachlorid, $RuCl_4$, ist in Verbindung mit den Chloriden der Alkalimetalle bekannt.

Oxyde. — Wenn Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und Salpeter zusammen erhitzt wird, so entsteht *Kaliumruthenit*, K_2RuO_4. Die Säure, von welcher sich dieses Salz ableitet, ist

die dem Oxyd RuO_3 entsprechende Rutheniumsäure, H_2RuO_4. Es ist jedoch weder die Säure, noch das Anhydrid bekannt. Wenn die Lösung mit Chlor behandelt wird, so entsteht zunächst *Kaliumruthenat*, $KRuO_4$, welches eine dunkelgrüne Lösung bildet und mit Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat isomorph ist. Bei weiterer Behandlung mit einem starken Chlorstrom entsteht *Rutheniumtetroxyd*, RuO_4. Dasselbe ist eine krystallinische flüchtige Substanz, die nicht den Charakter eines säurebildenden Oxyds besitzt. Es wird leicht zum Sesquioxyd Ru_2O_3 reduziert, und wenn es erhitzt wird, zerfällt es unter Explosion.

Die Oxyde von den Formeln RuO_2, Ru_2O_3 und RuO sind nicht basisch und lösen sich nicht in Säuren.

Osmium, Os (A.G. 191).

Darstellung. — Dieses Element bleibt, wie bereits gesagt wurde, in Form einer Legierung mit Iridium zurück, wenn Platinerz mit konzentriertem Königswasser behandelt wird. Die Trennung desselben vom Iridium wird durch den Umstand ermöglicht, dass es wie das Ruthenium ein flüchtiges Peroxyd, OsO_4, bildet, während das Iridium kein solches Oxyd bildet.

Eigenschaften. — Das Metall schmilzt selbst bei den höchsten Temperaturen, die man künstlich erzeugen kann, nicht. Es hat von allen bekannten Substanzen das höchste spezifische Gewicht. Im fein verteilten Zustand wird es leicht oxydiert und entweder durch den Sauerstoff der Luft oder durch Salpetersäure in Osmiumperoxyd, OsO_4, verwandelt.

Chloride. — Das *Dichlorid*, $OsCl_2$, und das *Tetrachlorid*, $OsCl_4$, erhält man durch Behandlung des Metalls mit Chlor. Das *Trichlorid*, $OsCl_3$, ist im freien Zustand nicht bekannt.

Oxyde. — Das Metall und die niederen Oxyde desselben verwandeln sich in *Osmiumtetroxyd*, OsO_4, wenn sie

an der Luft erhitzt werden. Dasselbe entsteht auch, wenn man ein erhitztes Gemisch von Natriumchlorid und der Legierung von Osmium und Iridium mit Chlor und Wasserdampf behandelt. Es wird gewöhnlich *Osmiumsäure* genannt, obgleich es nur in sehr geringem Grade die Eigenschaften einer Säure besitzt. Es ist wie das Rutheniumtetroxyd flüchtig. Es sublimiert in farblosen glänzenden Nadeln und siedet ohne Zersetzung bei einer Temperatur, die wenig über 100° liegt. Es hat einen starken chlorartigen Geruch und sein Dampf greift ähnlich wie Chlor die Augen und die Atmungsorgane an. Es löst sich langsam in Wasser und aus dieser Lösung wird durch Reduktionsmittel das Metall ausgeschieden. Eine Lösung von Osmiumsäure findet bei mikroskopischen Arbeiten Anwendung. Wenn die Gewebe mit derselben imprägniert werden, so wird metallisches Osmium ausgeschieden und das Gewebe wird gefärbt. *Kaliumosmat*, K_2OsO_4, entsteht, wenn eine Lösung des Tetroxyds in Kaliumhydroxyd mit einem Reduktionsmittel behandelt wird. Es wird in wässeriger Lösung leicht zersetzt. Die Oxyde OsO, OsO_2 und Os_2O_3 haben weder basische noch saure Eigenschaften.

Rhodium, Rh (A.G. 104.1).

Rhodium bildet kein den Tetroxyden von Ruthenium und Osmium entsprechendes saures Oxyd. Andererseits ist das Oxyd Rh_2O_3 basisch. Das Chlorid $RhCl_3$ ist leicht darzustellen. Ob das Dichlorid und das Tetrachlorid dargestellt worden sind, ist zweifelhaft.

Iridium, Ir (A.G. 192.5).

Darstellung. — Wie das Iridium nebst Platin und Osmium aus den Platinerzen gewonnen wird, ist bereits beschrieben worden. Die Trennung desselben vom Platin wird durch den Umstand ermöglicht, dass das Trichlorid, $IrCl_3$, mit Ammoniumchlorid ein leicht lösliches Doppelchlorid bildet.

Die Reduktion wird in der Weise ausgeführt, dass man das Tetrachlorid eine Zeit lang auf 150° erhitzt, oder indem man das unlösliche Doppelchlorid in Wasser mit Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd behandelt. Von Osmium wird es durch Behandlung mit feuchtem Chlor getrennt. Das Osmium wird dabei, wie bereits erwähnt wurde, in das flüchtige Peroxyd verwandelt. Der Rückstand enthält das Iridium in Form des Tetrachlorids, und wenn dieses mit Kaliumchlorid behandelt wird, so entsteht das schwer lösliche Chloriridat, K_2IrCl_6.

Eigenschaften. — Iridium hat eine grauweisse Farbe und ein ähnliches Ansehen wie polierter Stahl. Das spezifische Gewicht desselben, 22.42, ist nahezu gleich demjenigen des Osmiums. Es ist härter und spröder als Platin, schmilzt bei einer höheren Temperatur und wird in Königswasser nur dann gelöst, wenn es fein verteilt ist. Wenn es mit Kaliumhydroxyd und Salpeter erhitzt wird, so wird es in das Oxyd verwandelt.

Chloride. — Wenn fein verteiltes Iridium mit Königswasser behandelt wird, so wird es in das *Tetrachlorid* $IrCl_4$, verwandelt. Wenn die Lösung des Tetrachlorids erwärmt wird, so gibt sie Chlor ab und es entsteht das *Dichlorid*, $IrCl_2$. Das *Trichlorid*, $IrCl_3$, entsteht, wenn das Metall in Chlorgas erhitzt wird. Sowohl das Tetrachlorid als auch das Trichlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelchloride. Die des Tetrachlorids haben die allgemeine Formel M_2IrCl_6 oder $IrCl_4 . 2MCl$, die des Trichlorids die allgemeine Formel M_3IrCl_3 oder $IrCl_3 . 3MCl$. Die letzteren sind sämtlich in Wasser löslich, von den ersteren ist das Kaliumsalz, K_2IrCl_6, und das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2IrCl_6$, in Wasser fast unlöslich.

Oxyde. — Die Oxyde sind weder basisch noch sauer. Am leichtesten darzustellen ist das Dioxyd, IrO_2. Die Hydroxyde, $Ir(OH)_3$ und $Ir(OH)_4$, erhält man durch Behand-

lung der Chloride mit Kaliumhydroxyd. Das erstere bildet einen schwarzen, das letztere einen blauen Niederschlag.

Palladium, Pd (A.G. 106.2).

Darstellung. — Das Hauptmaterial für die Gewinnung des Palladiums ist ein brasilianisches Golderz. Aus diesem Erz kann es nach verschiedenen Methoden gewonnen werden. Eine derselben besteht darin, dass man es mit Silber zusammenschmilzt und dann die Legierung mit Salpetersäure behandelt. Silber und Palladium lösen sich auf und das Gold bleibt ungelöst. Das Silber wird als Chlorid und das Palladium als Cyanid gefällt. Das Palladium selbst erhält man durch Glühen des Cyanids.

Eigenschaften. — Palladium hat in seinem Ansehen Aehnlichkeit mit Iridium und Platin. Das spezifische Gewicht desselben ist nur halb so gross als dasjenige des Platins, nämlich 11.5. Es ist leichter schmelzbar als Platin und löst sich in Salpetersäure und in konzentrierter Schwefelsäure. Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Palladiums ist sein Vermögen, Wasserstoff zu absorbieren und mit demselben eine Verbindung zu bilden.

Palladiumwasserstoff. — Die Bildung dieser Verbindung wurde bereits unter Wasserstoff erwähnt. Sie findet selbst bei gewöhnlicher Temperatur, am besten jedoch bei 100° statt. Wenn das Metall bei dieser Temperatur in Wasserstoff gebracht wird, so absorbiert es mehr als das 900fache seines Volums und es entsteht eine Legierung von der Zusammensetzung Pd_2H. Dieselbe hat ein grösseres Volum und ein geringeres spezifisches Gewicht als das Palladium, aus welchem sie entstanden ist. Unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck beginnt sie bei 130° zu zerfallen. Um sie jedoch vollständig zu zersetzen, muss sie anhaltend auf Rotglut erhitzt werden. An der Luft wird der Wasserstoff zu

Wasser oxydiert. Der Palladiumwasserstoff wirkt stark reduzierend, was darauf hindeutet, dass sich der Wasserstoff, den er abgibt, im naszierenden oder atomistischen Zustand befindet.

Chloride. — Wenn Palladium in konzentriertem Königswasser gelöst wird, so entsteht *Palladichlorid*, $PdCl_4$, welches mit den Chloriden der Alkalimetalle ähnliche Doppelsalze bildet wie Iridiumtetrachlorid und, wie wir sehen werden, auch Platinichlorid. Wenn die Lösung des Tetrachlorids verdampft wird, so zerfällt es in freies Chlor und Pallado-chlorid, $PdCl_2$, welches krystallisiert und mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelsalze von der allgemeinen Formel M_2PdCl_4 oder $PdCl_2 . 2MCl$ bildet.

Oxyde. — Was die Oxyde betrifft, so ist als ein Umstand von besonderem Interesse hervorzuheben, dass das Metall in einem derselben, dem *Suboxyd*, Pd_2O, einwertig ist. Das *Dioxyd*, PdO_2, hat weder saure noch basische Eigenschaften. Das *Monoxyd*, PdO, bildet mit Säuren unbeständige Salze, z. B. das Sulfat $PdSO_4 + 2H_2O$.

Platin, Pt (A.G. 194.3).

Darstellung. — Das Verfahren, nach welchem das Platin aus seinen Erzen gewonnen wird, ist bereits auf S. 820 kurz beschrieben worden. Das so gewonnene Platin enthält jedoch stets Iridium. Um das Metall zu reinigen, wird der Umstand benutzt, dass sich das Iridium in Iridiumtrichlorid verwandeln lässt, welches mit Ammoniumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz bildet (s. S. 824). Das durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid dargestellte Metall bildet eine graue schwammige Masse, den sogenannten *Platinschwamm*. Wenn eine Lösung von Platinochlorid mit Kaliumhydroxyd gekocht und nach und nach Alkohol hinzugefügt wird, so wird das Salz reduziert und das Platin wird in Form eines

äusserst feinen Pulvers, des sogenannten *Platinschwarz*, ausgeschieden. Wenn Platinschwamm und Platinschwarz in der Knallgasflamme erhitzt werden, so schmelzen sie zu einer kompakten Masse zusammen.

Eigenschaften. — Platin hat eine grauweisse Farbe, ähnlich wie polierter Stahl. Es kann in sehr feinen Draht ausgezogen werden, schmilzt in der Flamme des Knallgasgebläses, und wenn es über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird, so verflüchtigt es sich. Sein spezifisches Gewicht ist 21.5. Bei Weissglut lässt es sich schweissen. Von Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wird es nicht gelöst, dagegen löst es sich in Königswasser unter Bildung von Platinchlorid, $PtCl_4$. Von schmelzenden Alkalien und namentlich von einem Gemisch von Aetzkali und Salpeter wird es angegriffen, dagegen nicht von den Alkalikarbonaten. In Berührung mit rotglühender Kohle und Siliciumdioxyd bildet das Platin eine Verbindung mit Silicium. Fein verteiltes Platin besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten. Es absorbiert z. B. das 200-fache seines Volums Sauerstoff und andere Gase in ähnlicher Weise. Der absorbierte Sauerstoff befindet sich in einem aktiven Zustand, und wenn oxydierbare Substanzen mit demselben in Berührung gebracht werden, so werden dieselben oxydiert. Wenn man z. B. einen Strahl Wasserstoff gegen Platinschwamm strömen lässt, so entzündet sich derselbe, wenn er mit dem in den Poren des Platins verdichteten Sauerstoff in Berührung kommt. Wenn ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff mit Platinschwamm oder auch nur mit dem kompakten Metall in Berührung kommt, so vereinigen sich die beiden Gase zu Schwefeltrioxyd.

Anwendungen des Platins. — Das Metall ist für den Chemiker sehr wertvoll, weil es ausserordentlich schwer schmelzbar ist und der Einwirkung der meisten chemischen

Substanzen widersteht. Man benutzt es im Laboratorium in Form von Draht, Blech, Tiegeln, Abdampfschalen, Röhren u. s. w. Von Alkalien und Salpeter sowie von Königswasser werden Platingeräte angegriffen. Auch mit rotglühender Kohle dürfen Platingefässe nicht in Berührung gebracht werden. Leicht reduzierbare Metallsalze wie z. B. die Antimonsalze und die Wismutsalze dürfen nicht in Platingefässen erhitzt werden, da die reduzierten Elemente ebenso wie Silicium mit dem Platin Legierungen bilden, die in der Regel leicht schmelzbar sind. Platinretorten dienen in den Schwefelsäurefabriken zu Konzentration der Säure. Der Preis des Platins ist nicht so hoch wie der des Goldes, aber viel höher als der des Silbers.

Legierungen des Platins. — Die einzige bemerkenswerte Legierung des Platins ist diejenige, welche es mit Iridium bildet. Ein geringer Iridiumgehalt vermindert die Dehnbarkeit des Platins merklich und macht es spröde, steigert aber die Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung chemischer Agentien. Eine Legierung von 90 Prozent Platin und 10 Prozent Iridium ist von der französischen Regierung zur Herstellung von Normalmetern benutzt worden. Diese Legierung ist sehr hart, so elastisch wie Stahl, schwerer schmelzbar als Platin, an der Luft vollkommen unveränderlich und in hohem Grade politurfähig.

Chloride. — Das Platin bildet wie das Palladium zwei Chloride, das *Platindichlorid* oder *Platinochlorid*, $PtCl_2$, und das *Platintetrachlorid* oder *Platinichlorid*, $PtCl_4$. Das letztere entsteht, wenn das Platin in Königswasser gelöst wird. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert es mit fünf Molekülen Wasser. Es löst sich in Alkohol ebenso leicht wie in Wasser. Wenn das trockene Salz einige Zeit auf 225°—230° erhitzt wird, so zerfällt es in freies Chlor und Platinochlorid. Dasselbe ist ein grüngraues, in Wasser unlösliches Pulver.

Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6, entsteht durch direkte Vereinigung von Platinichlorid mit Chlorwasserstoff. Sie krystallisiert mit sechs Molekülen Wasser und bildet eine Reihe von Salzen, die sogenannten *Platinichloride* oder *Chlorplatinate*, die bereits erwähnt worden sind. Das Kaliumsalz, K_2PtCl_6 oder $PtCl_4 . 2KCl$, und das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2PtCl_6$ oder $PtCl_4 . 2NH_4Cl$, sind in Wasser schwer löslich und werden daher gefällt, wenn zu den Lösungen von Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid Platinchlorid hinzugefügt wird. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich. Man kennt zahlreiche andere Chlorplatinate, die zum Teil gut krystallisieren. Wenn man die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Platinchlorwassersäure und der Kieselfluorwasserstoffsäure betrachtet, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass beide dieselbe Konstitution besitzen. Die Gründe, welche zu der Annahme führten, dass die Konstitution der Kieselfluorwasserstoffsäure

der Formel $Si\begin{cases} F \\ F \\ (F_2)H \\ (F_2)H \end{cases}$ entspricht, machen es wahrscheinlich,

dass die Konstitution der Platinchlorwasserstoffsäure durch

die Formel $Pt\begin{cases} Cl \\ Cl \\ (Cl_2)H \\ (Cl_2)H \end{cases}$ auszudrücken ist.

Platinochlorid verbindet sich wie Platinichlorid mit anderen Chloriden zu Doppelsalzen von der allgemeinen Formel M_2PtCl_4 oder $PtCl_2 . 2MCl$.

Cyanide. — Das Platin bildet eine Anzahl von schönen Doppelcyaniden, die sich von einer Säure von der Formel $H_2Pt(CN)_4$ oder $Pt(CN)_2 . 2HCN$ ableiten, die als *Platinocyansäure* oder *Platincyanwasserstoff* bezeichnet werden muss. Sie ist der Säure H_2PtCl_4, von welcher sich die Doppelchloride des Platinochlorids ableiten, analog zusammengesetzt. Diese *Platinocyanide* sind leicht darzustellen, krystallisieren

gut und haben prachtvolle Farben. Das *Magnesiumsalz*, $2MgPt(CN)_4 + 7H_2O$, bildet quadratische Prismen, deren Seitenflächen einen grünen metallischen Glanz besitzen, während die Endflächen dunkelblau sind.

Hydroxyde und Oxyde. — Wenn eine Lösung von Platinichlorid mit Natriumhydroxyd und dann mit Essigsäure behandelt wird, so entsteht ein weisser Niederschlag von *Platinihydroxyd*, $Pt(OH)_4 + 2H_2O$. Wenn derselbe bei 100° getrocknet wird, so verliert er Wasser und geht in das braune Hydroxyd, $Pt(OH)_4$, über. Wenn dasselbe stärker erhitzt wird, so geht es in das *Dioxyd*, PtO_2, über. In ähnlicher Weise erhält man aus Platinochlorid *Platinohydroxyd*, $Pt(OH)_2$, und *Platinmonoxyd*, PtO. Platinihydroxyd, $Pt(OH)_4$, hat die Eigenschaften einer Säure und bildet einige Salze von der allgemeinen Formel M_2PtO_3, von denen das *Bariumplatinat*, $BaPtO_3$, am besten bekannt ist. Die *Platinsäure*, von welcher sich diese Salze ableiten, entsteht aus dem Platinhydroxyd durch Austritt eines Moleküls Wasser und steht zu demselben in derselben Beziehung wie die gewöhnliche Kieselsäure, H_2SiO_3, zur normalen Kieselsäure, $Si(OH)_4$. Ferner sind, wie es scheint, die Platinsäure und die Platinchlorwasserstoffsäure analoge Verbindungen. Die letztere leitet sich von der ersteren dadurch ab, dass drei Atome Sauerstoff durch sechs Atome Chlor ersetzt werden:

$$H_2PtO_3; \qquad H_2PtCl_6;$$

$$Pt\begin{cases} O \\ OH \\ OH \end{cases} \qquad Pt\begin{cases} Cl \\ Cl \\ (Cl_2)H \\ (Cl_2)H. \end{cases}$$

Sulfide. — Das Platin bildet zwei Sulfide, die den Oxyden, PtO und PtO_2, entsprechend zusammengesetzt sind, das *Platinosulfid*, PtS, und das *Platinisulfid*, PtS_2. Es sind schwarze unlösliche Substanzen, die aus den Lösungen von Platino-

chlorid und Platinichlorid durch Schwefelwasserstoff oder lösliche Sulfide ausgeschieden werden.

Verbindungen des Platins mit Ammoniak. — Die Platinbasen. — Die Platinsalze bilden wie die Kobaltsalze eine grosse Anzahl von Verbindungen mit Ammoniak. Wenn Ammoniak auf eine Lösung von Platinochlorid einwirkt, so entsteht eine Verbindung von der Formel $PtCl_2(NH_3)_2$. Dieselbe bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe von Verbindungen wie das Bromid, $PtBr_2(NH_3)_2$, das Nitrat, $Pt(NO_3)_2(NH_3)_2$, das Sulfat, $PtSO_4(NH_3)_2$, u. s. w. Eine andere Reihe beginnt mit dem Chlorid $PtCl_2(NH_3)_3$, eine andere mit dem Chlorid $PtCl_2(NH_3)_4$. Alle diese Verbindungen müssen als Derivate des Platinochlorids angesehen werden. Ebenso gibt es Reihen von Verbindungen, welche sich vom Platinichlorid ableiten. Die Chloride haben die Formeln $PtCl_4(NH_3)_2$, $PtCl_4(NH_3)_3$ und $PtCl_4(NH_3)_4$. Diese Salze sind wahrscheinlich Ammoniumsalze, in denen ein Teil des Wasserstoffs des Ammoniums durch Platin ersetzt ist. Das Chlorid $PtCl_2(NH_3)_2$ z. B. hat wahrscheinlich die Konstitution $Pt\langle{}^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}$. Es ist noch ein zweites Salz von derselben Zusammensetzung bekannt, dessen Konstitution wahrscheinlich der Formel $Pt\langle{}^{NH_2(NH_4)Cl}_{Cl}$ entspricht. Obgleich diese Platinammoniumverbindungen sehr eingehend untersucht worden sind, ist doch die Konstitution derselben noch nicht genügend ermittelt.

A N H A N G.

Anleitung zur Ausführung von Versuchen.

Einleitung. — Um sich mit den Grundlehren der Chemie bekannt zu machen, muss der Studierende unbedingt einen Teil seiner Zeit auf praktische Arbeiten verwenden, je mehr, desto besser. Ferner müssen diese praktischen Arbeiten mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden. Jeder Apparat muss sorgfältig zusammengesetzt und der Arbeitstisch muss sauber und in guter Ordnung gehalten werden. Eine Arbeit darf nicht eher aufgegeben werden, bis der Studierende die Ueberzeugung gewonnen hat, dass er alles gesehen hat, was zu sehen ist, und dass er alles gelernt hat, was aus dem betreffenden Versuch zu lernen ist. Er muss lernen, seine eignen Sinne zu gebrauchen und das zu glauben, was er sieht, und nicht einfach das, was im Buch steht. Es kommt zuweilen vor, dass man infolge der Art und Weise, in welcher ein Versuch ausgeführt wird, etwas ganz anderes beobachtet, als man erwartet hat. In einem solchen Falle darf man nicht ohne weiteres schliessen, dass die Angaben des Buches falsch seien. Diese Möglichkeit ist allerdings nicht ausgeschlossen, allein eine andere Erklärung des Widerspruchs hat mehr Wahrscheinlichkeit für sich. Nichts ist belehrender als planmässig ausgeführte Bemühungen, die Ursache von Schwierigkeiten aufzufinden. Solche Bemühungen entwickeln mehr als irgend etwas den Geist wahrer wissenschaftlicher Untersuchung. Es ist dem Studierenden zu empfehlen, die

Versuche, zu deren Ausführung im folgenden Anleitung gegeben ist, im Zusammenhang mit dem Studium des Buches auszuführen. Es ist zu empfehlen, ein Kapital sorgfältig durchzulesen, dann die zur Erläuterung dieses Kapitels bestimmten Versuche auszuführen, während der Arbeit das Kapitel nochmals nachzulesen und schliesslich einen Bericht über die ausgeführte Arbeit niederzuschreiben. Dabei müssen alle wichtigen Erscheinungen genau so, wie sie beobachtet worden sind, aufgezeichnet werden. Wenn Versuche erforderlich sind, um Erscheinungen, die im Buche nicht beschrieben sind, aufzuklären, so müssen dieselben beschrieben werden, und wenn diese Versuche zu einem Schluss über jene Erscheinungen führen, so müssen die Gründe, auf die sich dieser Schluss stützt, deutlich angegeben werden. Nur durch geduldige, in dieser Weise ausgeführte Arbeit lässt sich das gesteckte Ziel erreichen. Die Fortschritte werden anfangs, wie in jedem neuen Gegenstand, langsam erscheinen, allein mit der Zeit werden sich die Vorstellungen systematisch ordnen und hierin wird der gewissenhafte Studierende eine angenehme Belohnung für seine Arbeit finden. Jeder grosse Wissenszweig ist aus Einzelheiten zusammengesetzt, die durch gewisse leitende Prinzipien zusammengehalten werden. Es ist unmöglich, diese Einzelheiten zu umgehen. Um die leitenden Prinzipien zu verstehen, müssen die Einzelheiten in einem gewissen Umfang studiert werden. Sie bilden das Rohmaterial, aus welchem die Wissenschaft aufgebaut ist. Ohne sie würde die Wissenschaft unmöglich sein. Ebenso wenig man eine Sprache durch ein blosses Studium der grammatischen Regeln ohne das Detail der Worte lernen kann, ebenso wenig kann man Chemie durch das Studium der Gesetze ohne Berücksichtigung der Dinge lernen, auf welche sich diese Gesetze beziehen.

Versuche zu Kapitel I.

Chemische Veränderung, durch Wärme bewirkt.

Versuch 1. — In ein reines *trockenes* Probierglas bringe man eine 6—12 mm hohe Schicht von weissem Zucker und halte das Glas in die Flamme einer Weingeistlampe oder eines Bunsen'schen Brenners. Wieso beweist dieser Versuch, dass eine chemische Veränderung durch Wärme bewirkt werden kann? Was bleibt in dem Glas zurück? Ist der Rückstand löslich? Ist er süss? Ist er Zucker?

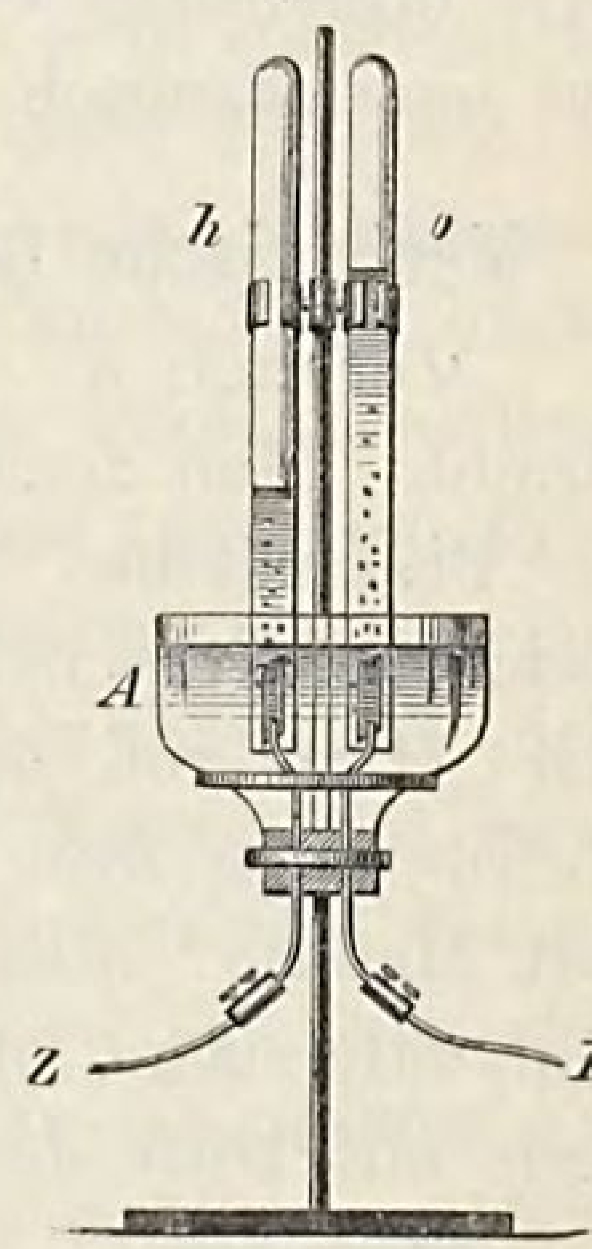
Versuch 2. — Von einem Glasrohr von 6 bis 7 mm innerem Durchmesser schneide man ein 10 cm langes Stück ab, indem man die Stelle, an welcher das Rohr durchgeschnitten werden soll, mit einer dreieckigen Feile markiert, dann das Rohr mit beiden Händen — eine auf jeder Seite des Feilstrichs — anfasst, zieht und zugleich gelinde drückt, als ob man es durchbrechen wollte. Man reinige und trockne das abgeschnittene Stück und halte das eine Ende desselben in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners, bis es zusammenschmilzt. Während das Rohr schmilzt, drehe man es beständig um seine Axe, damit die Wärme gleichmässig auf dasselbe wirkt. In dieses Rohr bringe man eine 12 mm hohe Schicht rotes Quecksilberoxyd und erhitze wie im vorigen Versuch. Welche Veränderung der Farbe beobachtet man? Was setzt sich an dem Glase in dem oberen Teil des Rohrs ab? Man führe einen glimmenden Holzspan in das Rohr ein. Was beobachtet man? Ist ein Unterschied zwischen der Verbrennung in der Luft und in dem Rohr? Wieso beweist dieser Versuch, dass durch Wärme eine chemische Veränderung bewirkt werden kann?

Chemische Veränderung, durch den elektrischen Strom bewirkt.

Versuch 3. — An den Enden von zwei isolierten Kupferdrähten, die mit einer Batterie von zwei Bunsen'schen

oder Grove'schen Elementen in Verbindung stehen, befestige man Platinbleche von etwa 25 mm Länge und 12 mm Breite. Diese Platinelektroden tauche man in ein mit Wasser gefülltes Gefäss von ungefähr 15 cm Weite und 8 cm Tiefe ein, und achte darauf, dass sie sich nicht berühren. Es tritt keine Wirkung ein, weil das Wasser den Strom nicht leitet und weil daher überhaupt kein Strom vorhanden ist, solange die Platinelektroden auseinander gehalten werden. Wenn man aber zu dem Wasser ungefähr den zehnten Teil seines eignen Volums Schwefelsäure zusetzt, so erlangt es die Fähigkeit, den Strom zu leiten. Man sieht dann an jeder der beiden Platinplatten Gasbläschen emporsteigen. Dieselben können mit Hilfe des in Fig. 15 abgebildeten Apparates aufgefangen werden. Die beiden Glasröhren h und o haben eine Länge von ungefähr 30 cm und einen inneren Durchmesser von 25 mm. Dieselben werden mit dem Wasser, welches ein Zehntel seines Volums Schwefelsäure enthält, gefüllt und dann mit der Mündung nach unten in das in dem Gefäss A enthaltene Wasser gestellt, so dass sich die Platinbleche im Inneren der Glasröhren befinden. Die Gasblasen steigen in den Glasröhren empor und das Wasser wird in denselben herabgedrückt. Nach einiger Zeit ist das Wasser aus einer der beiden Röhren vollständig durch das Gas herausgedrückt, während die andere noch zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Die Substanzen, welche sich in den Röhren angesammelt haben, sind unsichtbare Gase. Wenn das eine Rohr mit Gas gefüllt ist, so verschliesse man es mit dem Daumen und hebe es aus dem Wasser heraus. Man bringe die Mündung nach oben, entferne den Daumen und nähere möglichst schnell die Flamme

Fig. 15.



eines Zündholzes. Man wird eine Flamme bemerken. Das Gas, welches in der Röhre enthalten war, ist also brennbar und kann daher keine gewöhnliche Luft sein. Inzwischen wird sich die andere Röhre mit Gas gefüllt haben. Man nehme dieselbe ebenfalls in der angegebenen Weise aus dem Wassergefäss und führe einen an der Spitze glimmenden Holzspan in dieselbe ein. Der Span wird sofort an der glimmenden Stelle entflammen und die Verbrennung wird viel lebhafter vor sich gehen, als in gewöhnlicher Luft, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man den Holzspan aus der Röhre herausnimmt und wieder in dieselbe einführt. Das Gas in dieser Röhre entzündet sich jedoch, was wohl zu beachten ist, nicht. Es ergibt sich aus diesem Versuch, dass durch die Einwirkung des elektrischen Stroms auf Wasser zwei unsichtbare Gase erzeugt werden. Der elektrische Strom hat eine chemische Veränderung bewirkt.

Mechanische Gemenge und chemische Verbindungen.

Versuch 4. — Man untersuche ein Stück grobkörnigen Granit. Man zerschlage etwas von demselben und trenne die Bestandteile. Wieviel Bestandteile enthält er und an welchen Eigenschaften erkennt man dieselben. Man pulverisiere etwas von dem einen Bestandteil und untersuche das Pulver unter dem Mikroskop. Erkennt man mehr als e i n e Art Materie? Man mische das Pulver aller drei Bestandteile und untersuche, ob es schwierig ist, die drei Arten der Materie mit Hilfe des Mikroskops zu unterscheiden.

Versuch 5. — Man mische 1 bis 2 g pulverisierten Stangenschwefel mit dem gleichen Gewicht sehr feiner Eisenfeile in einem kleinen Mörser. Man untersuche eine Probe des Gemisches mit dem Mikroskop. Man kann die Eisenteilchen und die Schwefelteilchen nicht nur mit Hilfe des Mikroskops unterscheiden, sondern man kann sie auch vermittelst eines Magnets trennen. Der Magnet zieht nur die

Eisenteilchen an, nicht die Schwefelteilchen. Wenn man ihn daher oft genug durch das Gemenge hindurchzieht, so werden alle Eisenteilchen aus dem Gemisch entfernt. Die Trennung ist eine mechanische, nur ist das Verfahren, durch welches die Trennung der Teilchen bewirkt wird, ein etwas feineres als dasjenige, durch welches die Trennung der Bestandteile des Granits bewirkt wurde.

Versuch 6. — Man ziehe durch das nach Versuch 5 bereitete Gemisch einen Magneten. Wenn die Substanzen nicht vollkommen trocken sind, so bleiben Schwefelteilchen am Magneten hängen, aber selbst in diesem Fall wird man erkennen, dass das meiste von dem, was durch den Magneten aus dem Gemisch herausgezogen wird, Eisen ist.

Eisen und Schwefel lassen sich auch trennen, indem man das Gemisch mit einer gewissen Flüssigkeit, dem sogenannten Schwefelkohlenstoff, behandelt. Der Schwefel löst sich in dieser Flüssigkeit auf, das Eisen dagegen nicht. Wenn man daher das Gemisch mit der Flüssigkeit behandelt, so bleibt das Eisen zurück und kann leicht als solches erkannt werden.

Versuch 7. — Man übergiesse in einem trockenen Probierglas etwas pulverisierten Stangenschwefel mit einigen Kubikzentimetern Schwefelkohlenstoff. Der Schwefel löst sich auf. Man behandle Eisenfeile in derselben Weise. Das Eisen löst sich nicht. Sodann behandle man eine kleine Menge des Gemisches mit Schwefelkohlenstoff. Nachdem sich der Schwefel gelöst hat, giesse man die Lösung in ein geräumiges Uhrglas und lasse sie stehen. Man untersuche die ungelöste Substanz und überzeuge sich, dass sie Eisen ist. Nachdem die Flüssigkeit verdunstet ist, untersuche man den Rückstand, den man leicht als Schwefel erkennen wird. Was berechtigt zu dem Schluss, dass der Rückstand im Probierglas Eisen und der auf dem Uhrglas Schwefel ist?

Versuch 8. — Man bereite ein neues Gemisch von je 3 g pulverisiertem Stangenschwefel und Eisenfeile. Man reibe

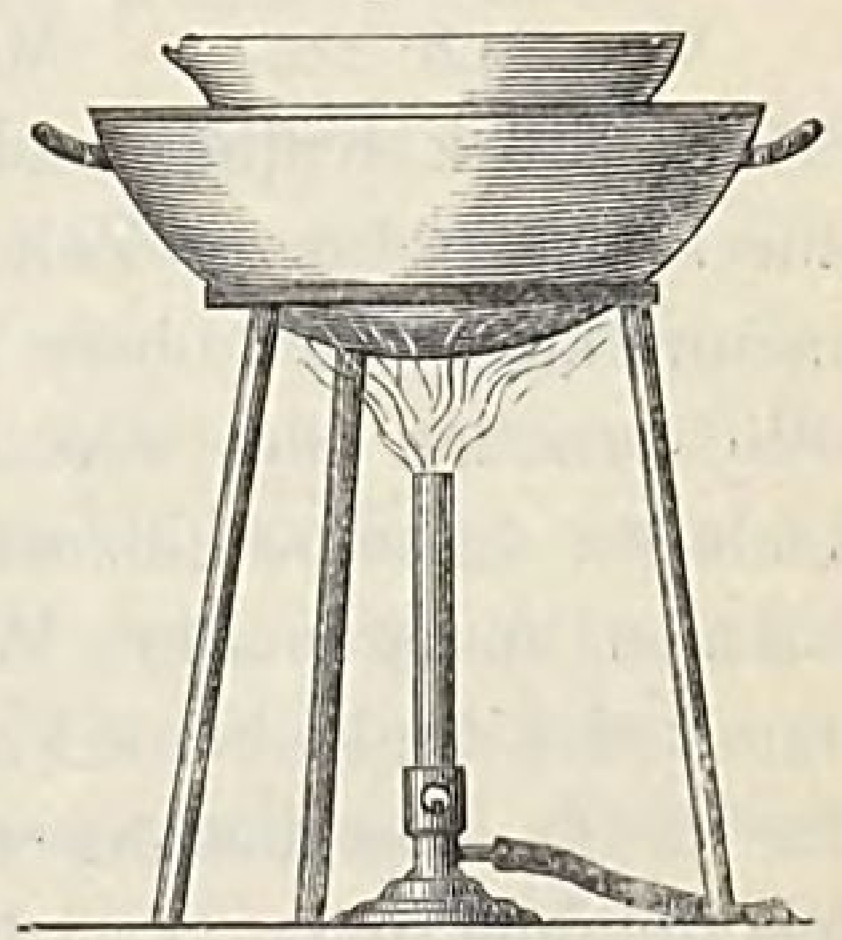
es in einem trockenen Mörser innig zusammen und bringe es in ein trockenes Probierglas. Man erwärme, bis die Masse anfängt zu glühen. Zunächst schmilzt der Schwefel und nimmt eine dunkle Farbe an, vielleicht entzündet er sich auch. Alsbald aber findet ein ganz anderer Vorgang statt. Die ganze Masse fängt an zu glühen, und wenn man jetzt das Glas aus der Flamme entfernt, so dauert das Glühen fort und wird sogar noch etwas lebhafter. Dies hört jedoch bald auf und die Masse kühlt sich ab. Sobald sie sich bis auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt hat, zerschlage man das Glas und bringe den Inhalt in einen Mörser. Man wird sich leicht überzeugen, dass die Masse jetzt ein anderes Ansehen hat, als das ursprüngliche Gemisch von Schwefel und Eisen. Sie hat eine bläulichschwarze Farbe und ist anscheinend gleichförmig. Eine Prüfung mit dem Mikroskop, mit dem Magneten und mit Schwefelkohlenstoff wird ergeben, dass vielleicht noch etwas Eisen, vielleicht auch noch etwas Schwefel übrig geblieben ist, dass aber die Hauptmasse weder Eisen, noch Schwefel ist, sondern eine neue Substanz, deren Eigenschaften von denen des Eisens und des Schwefels durchaus verschieden sind.

Andere Beispiele von chemischen Vorgängen.

Versuch 9. — Man untersuche ein Stück Kalkspat oder Marmor. Man wird finden, dass derselbe aus Stücken von bestimmter Gestalt besteht, er ist, wie man sagt, krystallisiert. Er ist ziemlich hart, wird aber von der Messerklinge geritzt. In einem Glasrohr erhitzt (wie in Vers. 2) schmilzt er nicht, sondern er erleidet keine wesentliche Veränderung. Er löst sich nicht in Wasser. Um sich hiervon zu überzeugen, übergiesse man ein erbsengrosses Stück in einem Probierglas mit reinem Wasser, schüttele und — da Wärme in der Regel die Lösung befördert — erwärme das Wasser zum Sieden. Dann giesse man einige Tropfen der Flüssigkeit

auf ein Platinblech oder ein Uhrglas und verdampfe das Wasser durch gelindes Erwärmen. Wenn etwas in Lösung gegangen ist, so muss auf dem Platinblech oder dem Uhrglas ein fester Rückstand bleiben. Wenn nichts gelöst worden ist, so bleibt auch kein Rückstand. Dann behandle man ein kleines Stück der Substanz mit Salzsäure und beobachte, was die Wirkung ist. Es steigen Gasblasen in der Flüssigkeit empor. Nach Verlauf von etwa einer Minute führe man ein brennendes Zündholz in den oberen Teil des Glases ein. Es erlischt und das Gas entzündet sich nicht. Das Gas, welches sich in diesem Falle entwickelt, ist also offenbar mit keinem der beiden Gase identisch, welche sich bei der Einwirkung des elektrischen Stroms auf Wasser entwickeln (s. Vers. 3). Es ist das unter dem Namen Kohlensäure bekannte Gas. Das Kalkspat- oder Marmorstückchen wird immer kleiner, schliesslich verschwindet es und man hat eine klare Lösung. Die Substanz hat sich in der Salzsäure gelöst. Um zu ermitteln, ob ausser dem Vorgang der Lösung noch etwas anderes stattgefunden hat, müssen wir die überschüssige Salzsäure entfernen. Dies lässt sich leicht durch Kochen bewerkstelligen. Die Säure entweicht in Form von Dampf und die gelöste Substanz bleibt zurück. Man bringe zu diesem Zwecke die Lösung in eine kleine reine Abdampfschale von Porzellan und stelle diese in ein Gefäss mit kochendem Wasser, ein sogenanntes Wasserbad. Die Operation muss an einem Ort mit gutem Abzug vorgenommen werden, damit sich die Dämpfe nicht im Arbeitsraum ansammeln. Sie sind zwar nicht giftig, aber doch belästigend. Die Verdampfungsvorrichtung ist in Fig. 16 abgebildet.

Fig. 16.



Wenn die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand in der Abdampfschale trocken geworden ist, so untersuche man denselben und vergleiche seine Eigenschaften mit denen jener Substanz, die in das Probierglas gebracht wurde. Seine Struktur zeigt nicht die Regelmässigkeiten, welche man an der ursprünglichen Substanz beobachtete. Er ist viel weicher, löst sich in Wasser und schmilzt, wenn man ihn in einem Glasrohr erhitzt. Er entwickelt kein Gas, wenn man ihn mit Salzsäure behandelt. An der Luft wird er feucht und nach einiger Zeit flüssig. Der Versuch lehrt, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kalkspat oder Marmor diese jedenfalls ihre Eigenschaften verlieren. Es liesse sich auch leicht nachweisen, dass ein Teil der Salzsäure ihre Eigenschaften verliert. Anstatt der beiden erhalten wir eine neue Substanz mit ganz anderen Eigenschaften. Die beiden Substanzen haben chemisch auf einander eingewirkt und eine chemische Verbindung gebildet. In diesem Falle genügte es, die Substanzen zusammenzubringen, um zu bewirken, dass sie chemisch auf einander einwirken. Es war nicht nötig, sie zu erwärmen, wie bei dem Versuch mit Eisen und Schwefel.

Versuch 10. — Man bringe in ein Probierglas ein kleines Stück Kupfer und etwas mässig verdünnte Salpetersäure. Nach kurzer Zeit beginnt die Säure auf das Metall einzuwirken. Der obere Teil des Glases füllt sich mit einem rötlichbraunen Gas von unangenehmem Geruch. Man vermeide es, dasselbe einzuatmen, da es in die Lunge aufgenommen unangenehme Wirkungen hervorruft. Die Lösung nimmt eine dunkelblaue Farbe an und das Kupfer verschwindet. Man prüfe diese Lösung wie in Versuch 9 und ermittele, was sich gebildet hat. Welches sind die Eigenschaften der Substanz, die nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zurückbleibt? Ist sie gefärbt? Ist sie in Wasser löslich? Verändert sie sich, wenn sie im Glasrohr erhitzt wird? Ist sie hart

oder weich? Erinnert sie irgendwie an das Kupfer, aus welchem sie dargestellt worden ist?

Versuch 11. — Man untersuche in derselben Weise die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Stückchen Zink. Es entwickelt sich ein Gas. Man nähere ein brennendes Zündholz. Erinnert das Ergebnis an eine bei einem früheren Versuch gemachte Beobachtung? Nachdem das Zink verschwunden ist, verdampfe man die Lösung wie in Vers. 9. Man vergleiche die Eigenschaften der zurückbleibenden Substanz mit denen des Zinks.

Versuch 12. — Man halte das Ende eines etwa 20 cm langen Stückes Magnesiumband in eine Flamme, bis es sich entzündet. Dann halte man die brennende Substanz über ein Stück dunkles Papier, um das leichte weisse Verbrennungsprodukt zu sammeln. Man vergleiche die Eigenschaften dieser weissen Substanz mit denen des Magnesiums. Auch hier hat wieder ein chemischer Vorgang stattgefunden. Das Magnesium hat sich mit etwas, was es in der Luft vorfand, verbunden und durch die Vereinigung wurde Wärme erzeugt. Das Produkt der Vereinigung ist die weisse Substanz.

Versuch 13. — In eine kleine trockene Flasche von 400 bis 500 ccm Inhalt bringe man etwas granuliertes Zinn und übergiesse es mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Salpetersäure. Falls keine Einwirkung stattfindet, erwärme man gelinde. Es wird sich sofort eine reichliche Menge eines rotbraunen Gases von unangenehmem Geruch entwickeln (unter welchen Umständen wurde dasselbe bereits beobachtet?), das Zinn wird verschwinden und an seiner Stelle wird ein weisses Pulver erscheinen. Man vergleiche die Eigenschaften dieses weissen Pulvers mit denen des Zinns. Was berechtigt uns zu dem Schluss, dass beide nicht dieselbe Substanz sind?

Versuche zu Kapitel II.

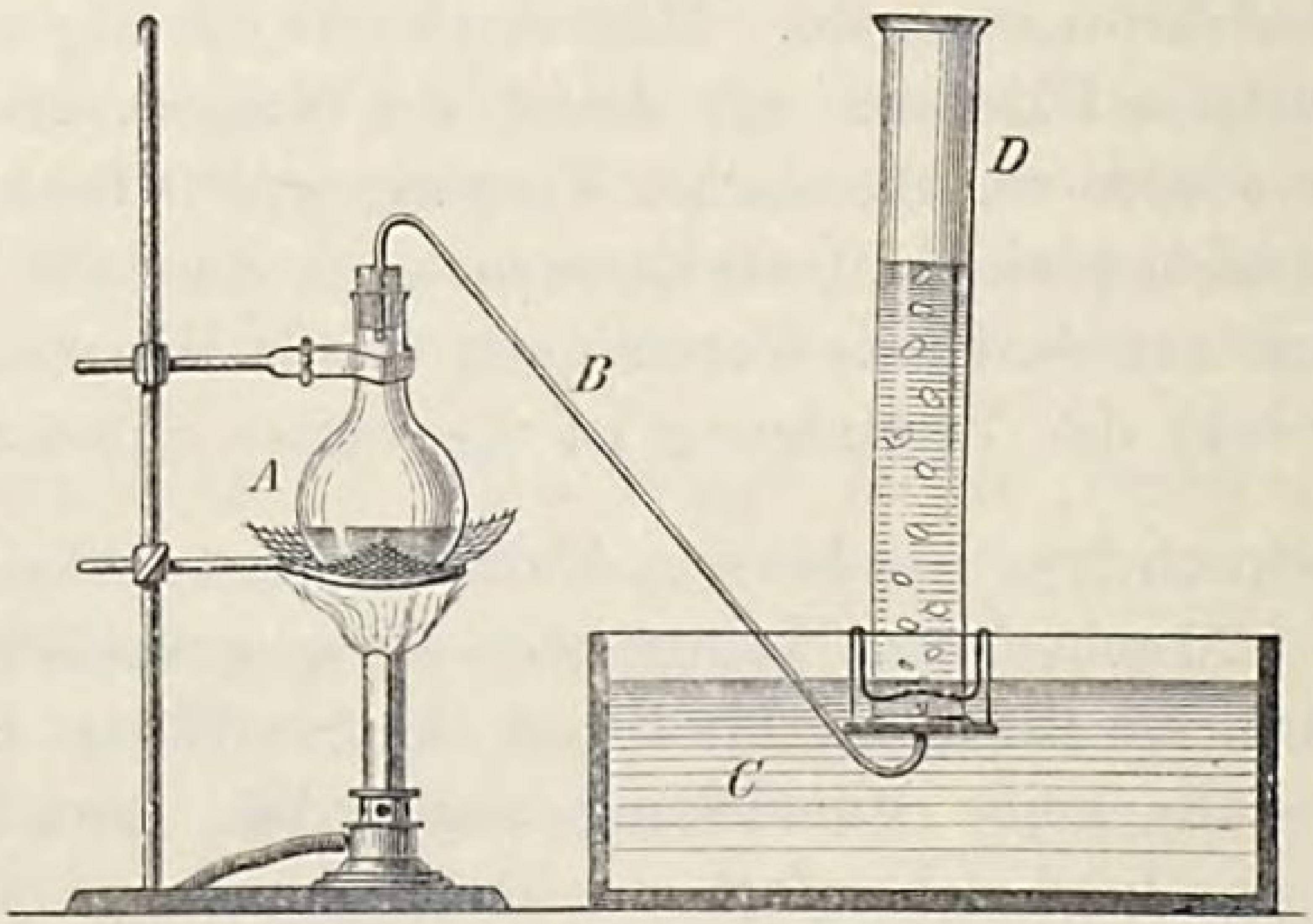
Darstellung von Sauerstoff.

Versuch 14. — Man stelle etwas Sauerstoff dar, indem man in einem eisernen Rohr, welches an dem einen Ende verschlossen ist und am anderen Ende vermittelst eines Korkes mit einem gebogenen Glasrohr verbunden ist, 10 bis 15 g Mangandioxyd zur Rotglut erhitzt.

Versuch 15. — Man stelle etwas Sauerstoff dar, indem man einige Gramm Quecksilberoxyd in einem Glasrohr erhitzt, welches an dem einen Ende geschlossen und am anderen Ende mit einem gebogenen Glasrohr verbunden ist.

Versuch 16. — Man setze den in Fig. 17 abgebildeten Apparat zusammen. A ist eine Flasche von ungefähr 100 ccm

Fig. 17.



Inhalt. Dieselbe ist vermittelst eines gut schliessenden Gummistopfens mit dem einen Ende des gebogenen Glasrohrs B verbunden, welches mit dem anderen, aufwärts gebogenen Ende in das Wasser in C eintaucht. Man bringe 4 bis 5 g Kaliumchlorat in die Flasche und erwärme gelinde. Man beobachte genau, was eintritt. Zuerst schmilzt das Kaliumchlorat zu einer klaren Flüssigkeit. Wenn die Hitze gestei-

gert wird, fängt die Flüssigkeit anscheinend zu sieden an und man bemerkt alsbald, dass sich ein Gas in derselben entwickelt. Dann bringe man den mit Wasser gefüllten umgekehrten Cylinder D über das Ende des Rohrs und lasse die Gasblasen in demselben emporsteigen. Nachdem sich eine beträchtliche Menge des Gases in dem Cylinder angesammelt hat, hört die Entwickelung auf, die Masse in der Flasche wird fest und der Prozess ist anscheinend beendet. Wenn aber die Hitze nochmals gesteigert wird, so beginnt die Gasentwickelung von neuem, und zwar entweicht in diesem zweiten Stadium eine grössere Gasmenge, als im ersten. Endlich ist der Prozess beendet und die in der Flasche zurückbleibende Substanz erleidet keine Veränderung mehr, so lange man dieselbe auch noch erwärmen mag. Wenn man das Gas untersucht, so wird man finden, dass ein Stückchen Holz sehr lebhaft in demselben verbrennt. Man erkläre die Veränderungen, welche bei diesem Versuch stattgefunden haben. Man berechne, wieviel Sauerstoff durch Erhitzen von 12 g Kaliumchlorat erhalten werden kann.

Messen des Volums von Gasen.

Bei dem Studium chemischer Vorgänge ist es oft nötig, das Volum eines Gases zu messen, und es ist wichtig, zu wissen, welche Vorsichtsmassregeln in solchen Fällen zu beobachten sind. Zu solchen Messungen dient ein Glasrohr, welches durch Striche, die auf der Aussenseite eingeätzt sind, graduiert ist. Die Striche können entweder die Anzahl der Kubikzentimeter des in dem Rohr enthaltenen Gases oder auch die Länge der Gassäule bezeichnen. In dem letzteren Falle muss natürlich ermittelt werden, welches Volum einer gegebenen Länge der Säule entspricht. Die Hauptschwierigkeit, welche sich bei dem Messen von Gasen bietet, ist der Umstand, dass sich das Volum mit der Temperatur und dem Druck ändert. Wenn die Temperatur eines Gases um 1° C

steigt, so vergrössert sich das Volum um $\frac{1}{273}$. Ist daher V das Volum eines Gases bei 0°, so ist sein Volum V′ bei t°

$$V' = V + \frac{t}{273} V.$$

Dieser Ausdruck kann auch so geschrieben werden:

$$V' = V + 0.00366\,t\,V \text{ oder } V' = V(1 + 0.00366\,t).$$

Hieraus ergibt sich

$$V = \frac{V'}{1 + 0.00366\,t}.$$

Es ist gebräuchlich, das beobachtete Volum eines Gases auf das Volum, welches es bei 0° einnehmen würde, zu reduzieren. Diese Reduktion ist vermittelst der gegebenen Formel leicht auszuführen. Wenn wir z. B. das Volum eines Gases bei 15° gleich 250 ccm gefunden hätten und wir wollten wissen, welches Volum dieses Gas bei 0° einnehmen würde, so wird die Rechnung in folgender Weise ausgeführt. Das beobachtete Volum V′ ist 250 ccm, die Temperatur t ist 15°. Setzt man diese Werte in die Gleichung

$$V = \frac{V'}{1 + 0.00366\,t}$$

ein, so erhält man

$$V = \frac{250}{1 + 0.00366 \times 15}.$$

Hieraus ergibt sich für V der Wert 236.99.

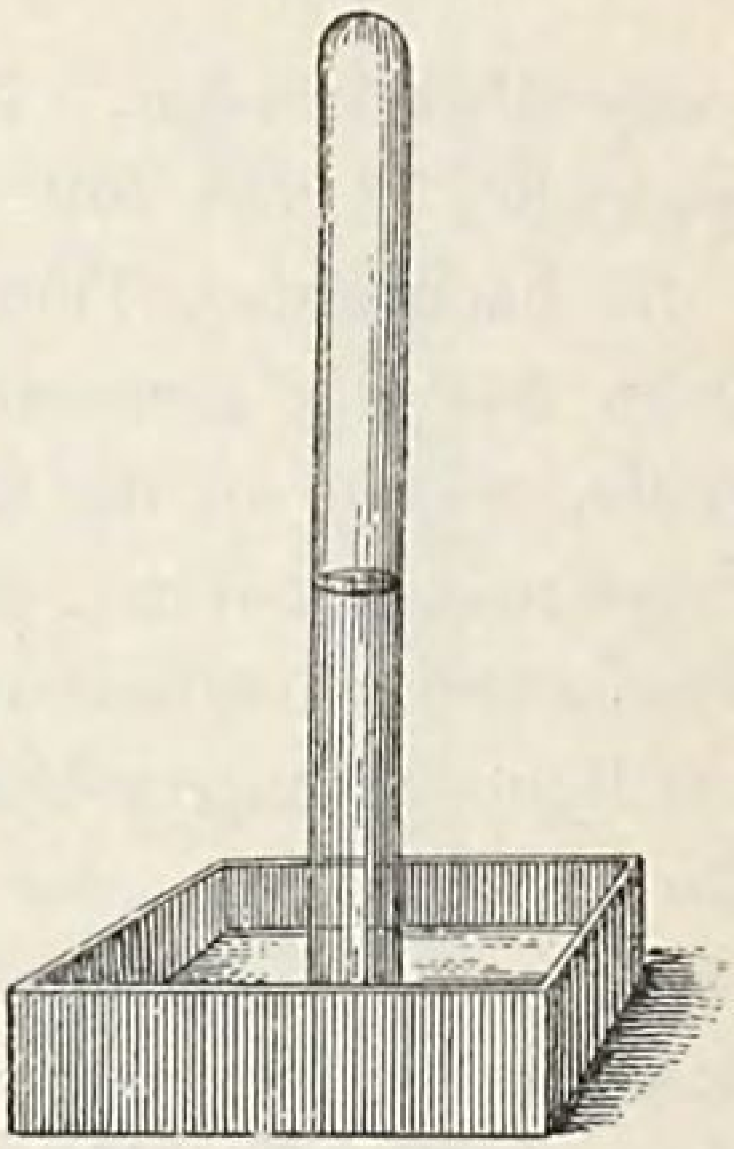
Das Volum eines Gases ändert sich aber auch mit dem Druck. Wenn der Druck verdoppelt wird, so vermindert sich das Volum auf die Hälfte, und wenn der Druck auf die Hälfte vermindert wird, so wird das Volum verdoppelt, u. s. w. Mit anderen Worten: das Volum eines Gases ist dem Druck umgekehrt proportional. Wenn der Druck auf das Doppelte, Dreifache, Vierfache erhöht wird, so wird das Volum die Hälfte, ein Drittel, ein Viertel des ursprünglichen, und umgekehrt. Wenn das Gas bei dem Druck P das Volum V

und bei Druck P′ das Volum V′ hat, so stehen diese Werte in der durch die Gleichung

$$VP = V'P'$$

ausgedrückten Beziehung. Der Druck wird gewöhnlich in Millimetern angegeben und bezieht sich auf die Höhe einer Quecksilbersäule, deren Druck demjenigen, unter welchem sich das Gas befindet, gleich ist. Ein Gas, welches sich in einem offenen oder in einem mit Quecksilber oder Wasser abgesperrten Gefäss befindet, steht unter dem Druck der Atmosphäre, vorausgesetzt, dass in dem letzteren Falle die Sperrflüssigkeit innerhalb des Gefässes ebenso hoch steht wie ausserhalb desselben. Wie gross dieser ist, zeigt das Barometer an. Da sich der Luftdruck ändert, so muss man jedesmal, wenn man ein Gas misst, den Barometerstand ablesen und das beobachtete Volum auf gewisse Normalbedingungen reduzieren. Wenn das Gas in einem Rohr über Quecksilber oder Wasser gemessen wird und die Flüssigkeit steht innerhalb des Rohrs höher als ausserhalb, so befindet sich das Gas unter vermindertem Druck, und zwar hängt die Verminderung von der Höhe der Flüssigkeitssäule in der Röhre ab. Wenn z. B. die Höhe des Quecksilbers in der Röhre (s. Fig. 18) über der Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne 100 mm beträgt und wenn der Luftdruck gleich dem Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm ist, so befindet sich das Gas in der Röhre nicht unter dem vollen Atmosphärendruck, da demselben der Druck einer Quecksilbersäule von 100 mm Höhe entgegenwirkt. Der wirkliche Druck, welcher auf das Gas wirkt, ist nur gleich dem Druck einer Quecksilbersäule von 760—100 = 660 mm Höhe. Angenommen,

Fig. 18.



das wirklich gemessene Gasvolum sei 75 ccm. Wir wollen dasselbe mit V′ bezeichnen. Welches würde das Volum unter dem Normaldruck von 760 mm sein? Es ist, wie wir gesehen haben,

$$VP = V'P'.$$

Nun ist in dem vorliegenden Falle P = 760, V′ = 75 und P′ = 660. Folglich ist 760 V = 75 × 660, also

$$V = \frac{75 \times 660}{760} = 65.13.$$

In allen Fällen, wo es sich um Gasvolume handelt, muss eine derartige Korrektion vorgenommen werden. Die Korrektion für die Temperatur und diejenige für den Druck können durch eine einzige Operation vermittelst der Formel

$$V = \frac{V'P'}{760(1 + 0.00366\,t)}$$

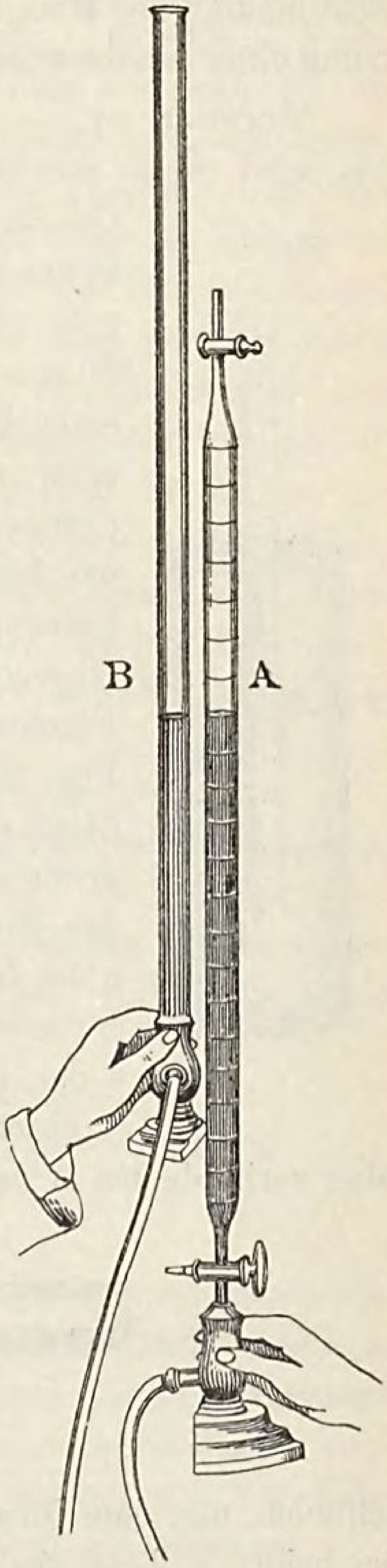
ausgeführt werden. In derselben bedeutet V das Volum des Gases bei 0^0 und 760 mm Druck, V′ das beobachtete Volum, t die beobachtete Temperatur und P′ den Druck, unter welchem das Gas gemessen wurde. Einige der wichtigsten Begriffe, welche in die Chemie eingeführt worden sind, um die Gesetzmässigkeiten, nach welchen bestimmte Mengen von Substanzen chemisch auf einander einwirken, zu erklären, sind aus Beobachtungen über das Verhalten der Gase entsprungen. Es ist daher von der grössten Wichtigkeit, dass sich der Studierende die Bedeutung des Ausdruckes »das Volum eines Gases unter Normalbedingungen« genau einprägt. Auch die Gegenwart von Wasserdampf beeinflusst das Volum eines Gases, was bei genauen Beobachtungen ebenfalls berücksichtigt werden muss, um auch diese Korrektion ausser den beiden anderen mit einem Gasvolum vorzunehmen, bedient man sich der Formel

$$V = \frac{V'(P'-a)}{760(1 + 0.00366t)},$$

in welcher V, V′, P′ und t dieselbe Bedeutung haben wie

in der vorhergehenden Formel und a die Spannung des Wasserdampfes bei t^0 bedeutet.

Fig. 19.



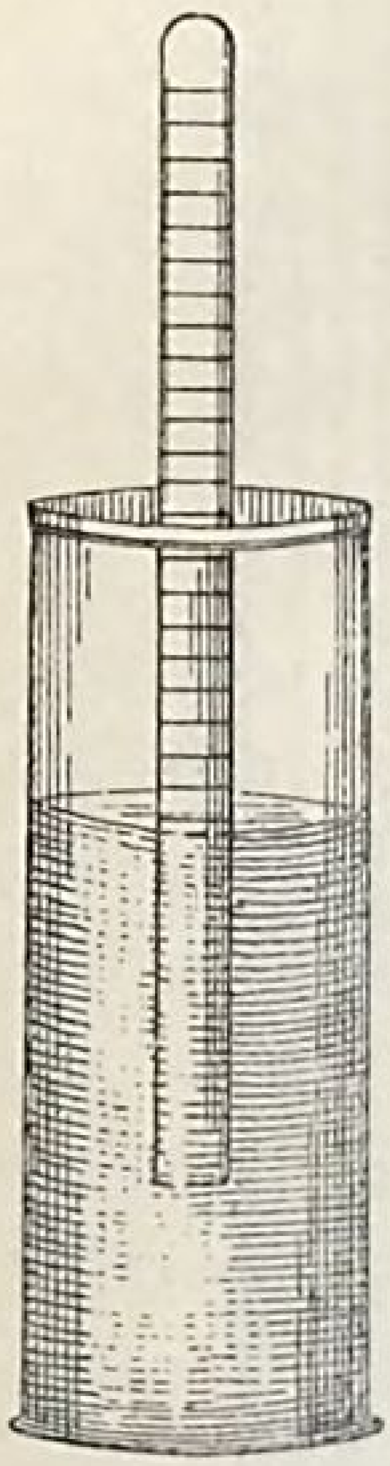
Ein zweckmässiger Apparat zum Messen von Gasvolumen ist in Fig. 19 abgebildet. Er besteht aus zwei Röhren, die an der Basis durch einen Gummischlauch verbunden sind und die Wasser enthalten. Das Rohr A ist graduiert, das andere nicht. Das Gas, dessen Volum gemessen werden soll, wird in das Rohr A mit der engen Oeffnung an der Spitze gebracht. Dann wird das andere Rohr so neben das Rohr A gehalten, dass die Flüssigkeitssäule in beiden Röhren gleich hoch steht. Unter diesen Umständen befindet sich das Gas offenbar unter dem Atmosphärendruck, für den natürlich die erforderliche Korrektion vorgenommen werden muss. Auch muss in diesem Fall die erforderliche Korrektion für die Temperatur und die Spannung des Wasserdampfes vorgenommen werden. Zuweilen ist es zweckmässig, wenn das Gas über Wasser gemessen wird, das Messrohr in ein Gefäss zu bringen, welches soviel Wasser enthält, dass man das Rohr so tief in dasselbe eintauchen kann, dass es innerhalb und ausserhalb des Rohrs gleich hoch steht. In diesem Fall befindet sich das Gas unter denselben Bedingungen, als wenn es mit Hilfe des soeben

beschriebenen Apparates gemessen wird. Die Anordnung ist in Fig. 20 abgebildet.

Bestimmung der Menge Sauerstoff, welche man durch Zersetzung einer bestimmten Gewichtsmenge Kaliumchlorat erhält.

Versuch 17. — Um zu bestimmen, wieviel Sauerstoff frei wird, wenn man eine bekannte Gewichtsmenge Kaliumchlorat durch Hitze zersetzt, verfahre man in folgender Weise. In einem trockenen Glasrohr von ungefähr 10 cm Länge und 8 bis 10 mm innerem Durchmesser, welches an dem einen Ende zugeschmolzen ist, wiege man auf einer chemischen Wage ungefähr 0.2 g trockenes Kaliumchlorat, nachdem man zuvor das leere Glasrohr gewogen hat. Auf das Kaliumchlorat setze man einen Stopfen von Glaswolle, erweiche dann das Rohr in einer Flamme und ziehe es so aus, dass es die in Fig. 21 dargestellte Form bekommt. Der Stopfen aus Glaswolle muss sich an der eingeengten Stelle befinden. Jetzt wiege man das Rohr nochmals. Es sei

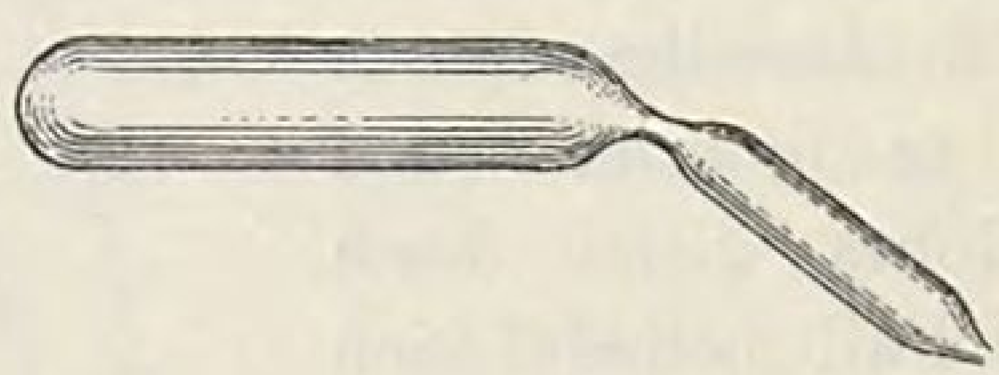
Fig. 20.



a das Gewicht des leeren Rohrs;
b das Gewicht des Rohrs mit dem Kaliumchlorat;
c das Gewicht des Rohrs mit dem Kaliumchlorat und dem Stopfen.

Man verbinde bei A vermittelst eines kurzen Stückes Gummi-

Fig. 21.



schlauch mit dem Messrohr, Fig. 19, so dass sich die Enden der beiden Röhren fast berühren. Das Messrohr muss vorher

bis zum Nullpunkt mit Wasser gefüllt und vermittelst des Hahns an der Spitze geschlossen werden. Man öffne den Hahn und erwärme das Kaliumchlorat anfangs gelinde, dann nach und nach stärker, bis kein Gas mehr entweicht. Nachdem das Gas eine halbe Stunde gestanden und sich auf die Temperatur der Luft abgekühlt hat, bringe man die beiden Röhren des Messapparates in eine solche Stellung, dass das Wasser in beiden gleich hoch steht und lese das Volum des Gases ab. Zugleich lese man den Stand des Barometers und des Thermometers ab und führe in der angegebenen Weise die Korrektionen für den Druck und die Temperatur aus. Das Gewicht von einem Liter (1000 ccm) Sauerstoff bei 0^0 und 760 mm Druck ist 1.4298 g. Aus dem Volum des erhaltenen Sauerstoffs berechne man das Gewicht desselben. Man wiege sodann das Rohr, in welchem man das Kaliumchlorat erhitzt hat, samt seinem Inhalt. Es sei

d das Gewicht des Rohrs nach der Zersetzung des Kaliumchlorats; dann ist

b—a das Gewicht des Kaliumchlorats,

d—c das Gewicht des aus Kaliumchlorid bestehenden Zersetzungsproduktes.

Das Gewicht des durch die Zersetzung entstandenen Sauerstoffs, welches ebenfalls bekannt ist, wollen wir mit e bezeichnen. Es muss nun offenbar

(d—c) + e gleich b—a sein,

und die Gewichte müssen sämtlich mit der Gleichung

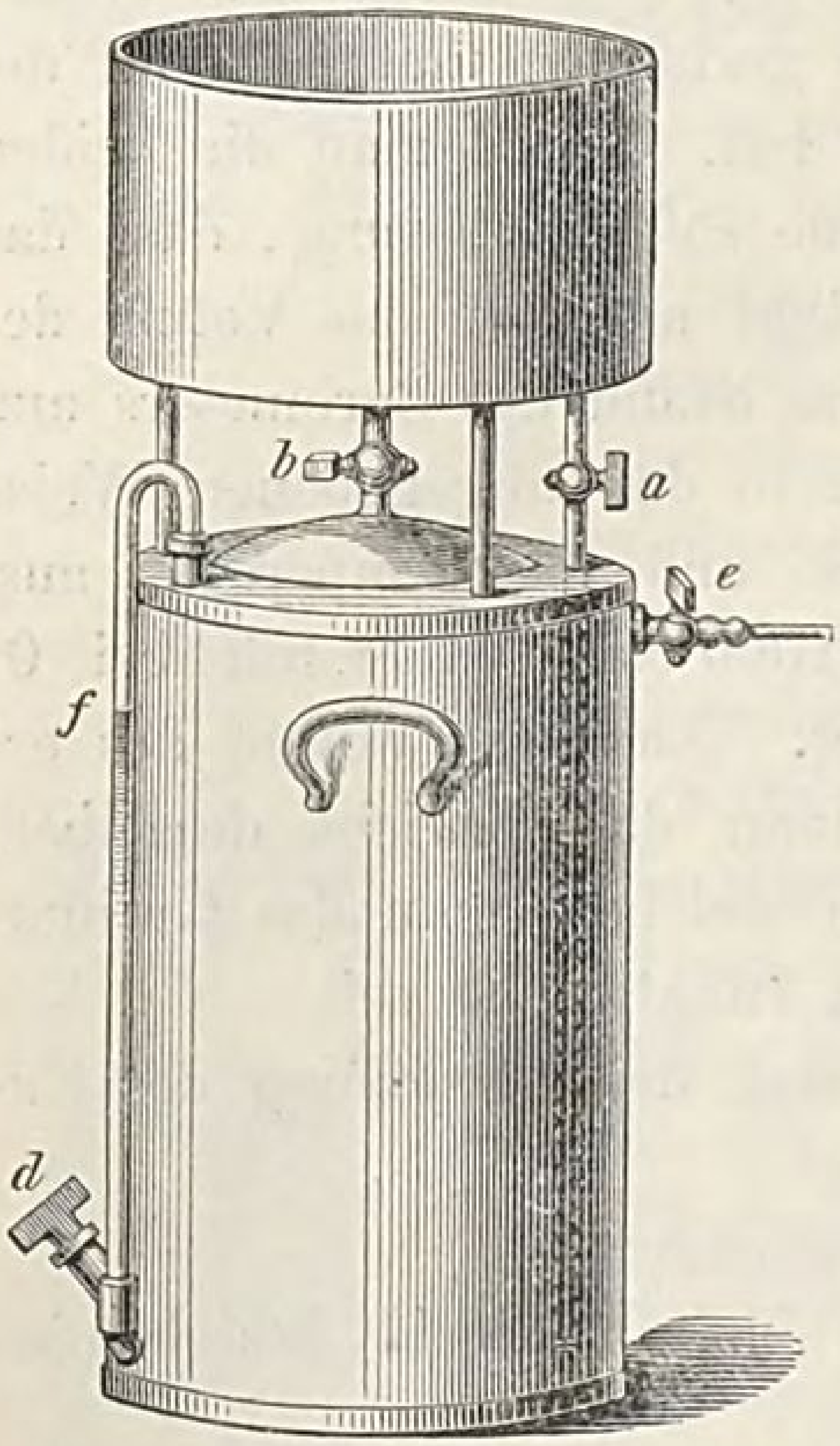
$$KClO_3 = KCl + 3O$$

in Einklang stehen.

Man führe sämtliche Rechnungen aus und vergleiche die Resultate mit den von dieser Gleichung erforderten Zahlenwerten. Falls die Resultate zum erstenmal nicht befriedigend ausfallen, wiederhole man den Versuch. Je sorgfältiger derselbe ausgeführt wird, desto genauer werden die Resultate mit den von der Gleichung erforderten übereinstimmen.

Versuch 18. — Man mische in einem Mörser 25 bis 30 g Kaliumchlorat mit dem gleichen Gewicht Mangandioxyd.

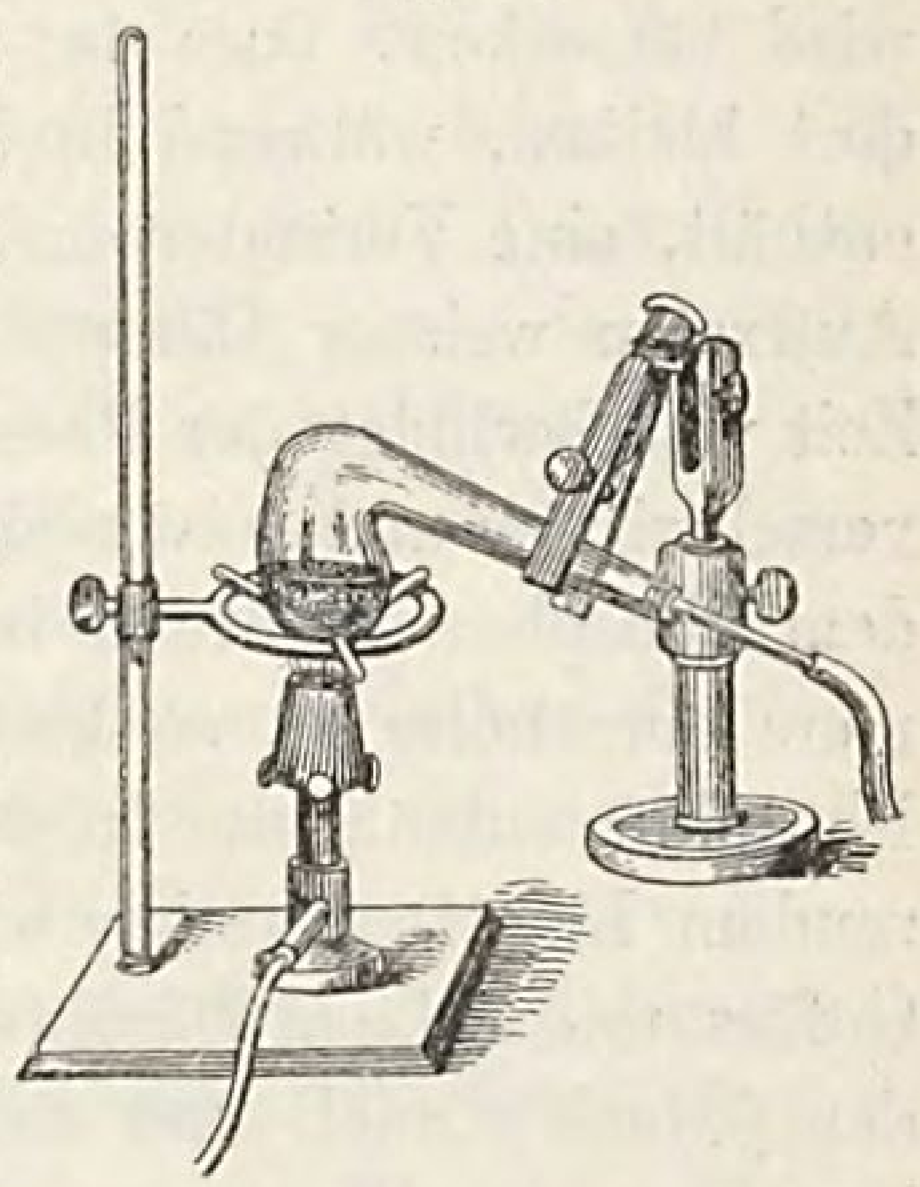
Fig. 22.



Es ist nicht erforderlich, dass die Substanzen fein pulverisiert sind. Man erhitze das Gemisch in einer Glasretorte und fange das Gas in geeigneten Gefässen, Cylindern, Glasglocken, weithalsigen Flaschen, u. s. w. auf. Auch empfiehlt es sich, einen Teil des Gases in einem Gasometer aufzufangen. Ein solcher Gasometer, wie man sie gewöhnlich in Laboratorien benutzt, ist in Fig. 22 abgebildet. Sie werden entweder aus Metall oder aus Glas verfertigt. Die Oeffnung bei d kann durch eine Schraubenkappe verschlossen werden. Um den Gasometer mit Wasser zu füllen, öffne man die Hähne und giesse das Wasser in den oberen Teil, nachdem man die Oeffnung d zugeschraubt hat. Wenn es voll ist, fliesst das Wasser durch das Rohr e aus. Jetzt schliesse man alle Hähne und entferne die Kappe d. Das Wasser fliesst aus dem Gasometer ebenso wenig aus wie aus einem mit der Mündung in Wasser stehenden Cylinder, weil dem Druck des Wassers der Luftdruck entgegenwirkt. Um den Gasometer mit einem Gas zu füllen, stellt man ihn in ein flaches Gefäss oder auf einen Wasserabzug und führt das Gasleitungsrohr in die Oeffnung d ein. Das Gas steigt in die Höhe und verdrängt das Wasser, welches bei d ausfliesst. Wenn der Gasometer mit Gas gefüllt ist, so schliesse man die Oeffnung d. Um von dem im Gasometer aufbe-

wahrten Gase zu entnehmen, setzt man bei e einen Gummischlauch an, giesst in den oberen Teil des Gasometers Wasser und öffnet die Hähne a und e. Der Gasstrom lässt sich vermittelst des Hahns e regulieren. Die Aufstellung der Retorte ist aus Fig. 23 zu ersehen.

Fig. 23.



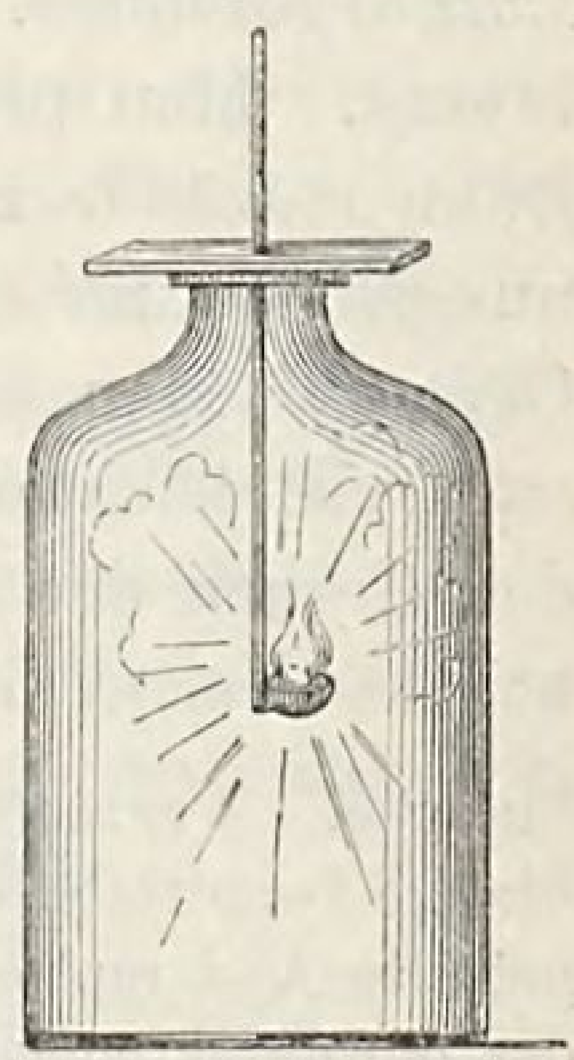
Physikalische Eigenschaften des Sauerstoffs.

Versuch 19. — Man atme aus einer der gefüllten Flaschen etwas Gas ein. Hat es einen Geschmack, einen Geruch eine Farbe?

Chemische Eigenschaften des Sauerstoffs.

Versuch 20. — Man stelle drei von den mit Sauerstoff gefüllten Flaschen mit der Mündung nach oben auf, lasse sie aber mit Glasplatten bedeckt. In eine derselben bringe man vermittelst eines Verbrennungslöffelchens etwas Schwefel. Ein solcher Verbrennungslöffel besteht aus einem kleinen Näpfchen aus Eisen oder Messing, welches an einem starken Draht befestigt ist. Der Draht ist in der Regel an seinem oberen Teil mit einer Metallplatte versehen (s. Fig. 24). In die zweite Flasche bringe man ein Stückchen Holzkohle, in die dritte ein etwa erbsengrosses Stück Phosphor*). Man lasse die genannten Substanzen einige

Fig. 24.



*) Phosphor muss mit der grössten Vorsicht behandelt werden. Er wird stets unter Wasser aufbewahrt, gewöhnlich in Form von

Zeit mit dem Sauerstoff in Berührung und beobachte, ob sie eine Veränderung erleiden. Schwefel, Kohle und Phosphor sind Elemente, und Sauerstoff ist ebenfalls ein Element. Man wird bemerken, dass der Schwefel und die Kohle unverändert bleiben, während in dem Gefäss, welches den Phosphor enthält, eine Veränderung vor sich geht, die sich durch das Auftreten weisser Dämpfe bemerklich macht. Nach einiger Zeit verschwindet der Phosphor vollständig, auch die Dämpfe verschwinden und es ist nicht ohne weiteres ersichtlich, was aus dem Phosphor geworden ist. Wenn die Temperatur des Zimmers eine hohe ist, so kann der Fall eintreten, dass sich der Phosphor entzündet. In diesem Falle verbrennt er mit glänzendem Licht. Unmittelbar nach der Verbrennung ist das Gefäss mit weissen Dämpfen angefüllt. Dieselben verschwinden jedoch schnell und das Gefäss ist anscheinend leer. Was beweisen diese Versuche über die Einwirkung des Sauerstoffs auf Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur?

Versuch 21. — Man entzünde in einem Verbrennungslöffelchen ein Stückchen Schwefel und lasse dasselbe an der Luft verbrennen. Man beobachte, ob er leicht oder schwierig brennt. Man prüfe den Geruch der entweichenden Dämpfe. Dann entzünde man ein zweites Stückchen in dem Verbrennungslöffel und tauche es in eine der mit Sauerstoff gefüllten Gefässe. Man wird bemerken, dass der Schwefel in Sauerstoff viel leichter brennt als in der Luft. Man prüfe wieder den Geruch der entweichenden Dämpfe. Ist es derselbe, der bei der Verbrennung in der Luft wahrgenommen wurde?

Stangen. Wenn man ein kleines Stück braucht, so nimmt man eine Stange vermittelst einer Zange heraus und legt sie in eine mit Wasser gefüllte Abdampfschale. Man schneidet *unter Wasser* ein Stück von der gewünschten Grösse ab. Man nimmt es mit der Zange aus dem Wasser, legt es einen Augenblick auf ein Stück Filtrierpapier, welches das meiste Wasser absorbiert, und bringt es dann schnell in den Löffel.

Versuch 22. — Man führe ähnliche Versuche mit der Kohle aus.

Versuch 23. — Man verbrenne ein Stückchen Phosphor, welches *nicht grösser als eine Erbse ist*, in der Luft und ein anderes im Sauerstoff. Das in dem letzteren Fall ausgestrahlte Licht ist so blendend, dass es die Augen kaum zu ertragen vermögen. Die Erscheinung ist eine äusserst glänzende. Die Wände des Gefässes, in welchem die Verbrennung stattfindet, bedecken sich mit einer weissen Substanz, die nach und nach wieder verschwindet.

Welche Unterschiede beobachtet man zwischen der Verbrennung in der Luft und der Verbrennung im Sauerstoff? Bleibt bei den Versuchen Schwefel oder Kohle oder Phosphor übrig? Geben die Versuche Anhaltspunkte dafür, dass der Sauerstoff an der Reaktion teilnimmt oder dass Sauerstoff verbraucht wird?

Versuch 24. — Man strecke eine Uhrfeder*) und befestige sie ähnlich wie ein Verbrennungslöffelchen in einer Metallplatte, wickele einen Faden um das untere Ende und tauche dasselbe in geschmolzenen Schwefel. Man entzünde diesen und tauche die Feder in ein mit Sauerstoff gefülltes Gefäss. Einen Augenblick brennt der Schwefel wie in Vers. 21, bald aber beginnt die Feder mit glänzender Lichterscheinung zu brennen, und die Verbrennung dauert so lange als Sauerstoff in dem Gefäss vorhanden ist. Die Feder brennt *ohne Flamme*, aber unter starkem Funkensprühen. Die Erscheinung ist sehr schön, namentlich wenn sie in einem dunklen Zimmer beobachtet wird. Die Wände des Gefässes bedecken sich mit einer rötlichbraunen Substanz, von der man auf dem Boden auch einige grössere Stücke findet.

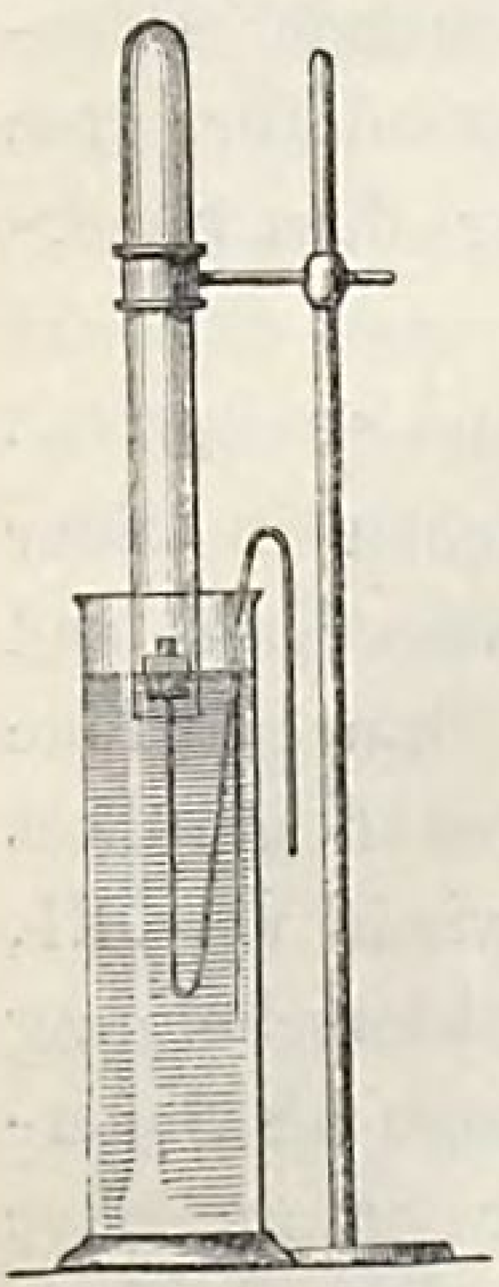
*) Alte Uhrfedern sind gewöhnlich bei jedem Uhrmacher zu haben. Um sie zu strecken, befestigt man sie mit dem einen Ende, hängt an das andere ein Gewicht und erhitzt sie vermittelst eines Bunsen'schen Brenners der ganzen Länge nach zur Rotglut.

Sauerstoff wird bei der Verbrennung verbraucht.

Versuch 25. — Ist der Geruch des Inhaltes der Flasche, in welcher der Schwefel verbrannt wurde, derselbe wie vor Ausführung des Versuchs? Man führe einen glimmenden Holzspan der Reihe nach in die Gefässe ein, in denen Schwefel, Kohle, Phosphor und Eisen verbrannt wurden. Enthalten dieselben Sauerstoff? Auf welche Weise lässt sich diese Frage entscheiden?

Versuch 26. — Man fülle ein 30 bis 40 cm langes und 2.5 bis 3 cm weites Glasrohr mit Sauerstoff und befestige es, wie Fig. 25 zeigt, über einem Gefäss mit Wasser, so dass der Sauerstoff durch das Wasser abgesperrt ist. Man befestige eine kurze Phosphorstange an dem Ende eines Drahtes und bringe dasselbe so in das Rohr, dass etwa 0.5 bis 1 cm des Phosphors über die Oberfläche des Wassers hervorragt. Anfangs findet keine Einwirkung statt, aber nach einiger Zeit treten weisse Dämpfe auf und der Phosphor beginnt zu schmelzen. Diese Einwirkung ist von einer Verminderung des Volums des Sauerstoffs begleitet, wie sich durch das Steigen des Wassers in dem Rohr bemerklich macht. Wenn das Wasser so hoch gestiegen ist, dass es den Phosphor bedeckt, so schiebe man ihn vermittelst des Drahtes soweit in die Höhe, dass er wieder mit dem Sauerstoff in Berührung kommt. Es wird wieder ein Teil des Phosphors verbraucht. Wenn der Phosphor immer wieder von neuem in den Sauerstoff hinaufgeschoben wird, so kann nach und nach sämtlicher Sauerstoff verbraucht werden, ohne dass eine eigentliche Verbrennung des Phosphors stattfindet. In der Regel steigt jedoch die Temperatur des Phosphors noch vor

Fig. 25.



beendigter Reaktion so hoch, dass er sich entzündet. In diesem Falle steigt auch unmittelbar nach einer blitzartigen Flamme das Wasser in dem Rohr bis an die Spitze, ein Beweis, dass das Gas plötzlich verbraucht wird.

Versuch 27. — Man verbrenne eine Uhrfeder in derselben Weise wie in Vers. 24, nur mit dem Unterschiede, dass der Sauerstoff in einer Glocke enthalten ist und die Feder in dem Stopfen, welche den Hals der Glocke luftdicht verschliesst, befestigt ist. Während die Feder brennt, steigt das Wasser aus dem Gefäss, in welchem die Glocke steht, in dieser in die Höhe, und es ist nötig, Wasser in das Gefäss zu giessen. Wenn die Feder fast bis an den Stopfen verbrannt ist, so schiebe man sie nach, damit die Verbrennung fortdauert. Wenn der Versuch richtig ausgeführt wird, so füllt sich die Glocke fast bis oben hin mit Wasser. Was beweist dieser Versuch?

Die Verbrennungsprodukte wiegen mehr als der verbrannte Körper.

Versuch 28. — Man wiege in einem Porzellantiegel ungefähr 1 g Magnesiumband ab und erhitze über einem Bunsen'schen Brenner, bis sich das Magnesium in eine weisse Substanz (Magnesiumoxyd) verwandelt hat. Nach dem Erkalten wiege man wieder. Denselben Versuch führe man mit Zink, Zinn und Blei aus. Welcher Schluss ergibt sich aus diesen Versuchen?

Versuch 29. — Ueber der einen Schale einer grossen und ziemlich empfindlichen Wage hänge man ein mit Aetznatronstücken gefülltes Glasrohr auf. Eine für diesen Zweck sehr geeignete Wage kann aus Holz verfertigt werden. Axe und Lager müssen aus Metall bestehen. Sie muss etwa 75 cm hoch und der leichte Wagbalken muss etwa 90 cm lang sein. Die besten Röhren zur Aufnahme des Aetznatrons sind Cy-

linder von Argandlampen, deren Boden mit einem Stück Drahtnetz verschlossen ist. Auf die eine Wagschale stelle man unmittelbar unter das Natronrohr eine Kerze, so dass die Flamme von dem Boden des Rohrs nicht weiter als 6 bis 8 cm entfernt ist. Man bringe die Wage durch Gewichte ins Gleichgewicht und entzünde dann die Kerze. Während dieselbe brennt, wird sich die Wagschale, auf welcher sie steht, langsam senken. Hieraus geht hervor, dass die Verbrennungsprodukte, welche zum Teil von dem Aetznatron absorbiert werden, schwerer sind, als der Teil der Kerze, durch dessen Verbrennung sie entstanden sind. Dieser Versuch ist zwar kein sehr genauer, aber er beweist in auffallender und unzweifelhafter Weise, dass während des Verbrennungsprozesses von dem brennenden Körper Materie aufgenommen wird.

Fig. 26.



Versuche zu Kapitel III.

Darstellung von Wasserstoff.

Versuch 30. — Man wiederhole Versuch 3 und untersuche die Gase.

Versuch 31. — Man werfe ein kleines Stückchen Natrium *) auf Wasser. Während es auf demselben umherschwimmt, nähere man ihm ein brennendes Zündholz. Es erscheint eine gelbe Flamme. Dieselbe besteht aus bren-

*) Die Metalle Natrium und Kalium werden unter Steinöl aufbewahrt. Wenn man ein Stückchen braucht, so nimmt man ein grösseres Stück aus dem Glase, in welchem es aufbewahrt wird, wischt es mit Fliesspapier ab und schneidet ein Stück von der erforderlichen Grösse ab. Es ist nicht ratsam mehr als ein erbsengrosses Stück zu benutzen.

nendem Wasserstoff. Die gelbe Farbe wird durch die Anwesenheit von Natrium, von dem ebenfalls ein Teil verbrennt, verursacht. Man wiederhole den Versuch mit Kalium. Die Flamme erscheint in diesem Falle, ohne dass ein brennendes Zündholz angenähert wird. Das Gas, welches bei diesen Versuchen entwickelt wird, verbrennt entweder oder entweicht in die Luft. Bei dem Versuch mit Kalium entzündet es sich von selbst, weil die Reaktion schnell vor sich geht und die dabei entwickelte Wärme genügend ist, um das Gas zu entzünden. Bei dem Versuch mit Natrium findet die Reaktion langsam statt und die Temperatur genügt nicht, um den Wasserstoff zu entzünden. Will man das Gas auffangen, so muss man den Versuch in der Weise ausführen, dass das Gas in einem umgestülpten mit Wasser gefüllten Gefäss emporsteigen muss. Man fülle zu diesem Zweck ein geräumiges Probierglas mit Wasser und kehre es in einem Gefäss mit Wasser um. Ein höchstens erbsengrosses Stückchen Natrium wickele man in eine oder zwei Lagen Filtrierpapier und bringe es mit den Fingern oder mit einer gekrümmten Zange schnell unter die Mündung des Probierglases und lasse es in diesem emporsteigen. Die Zersetzung des Wassers findet ruhig statt und das entwickelte Gas sammelt sich in dem Glas an. Durch Wiederholung der Operation kann eine zweite Menge des Gases bereitet und so nach und nach das Glas vollständig mit demselben gefüllt werden.

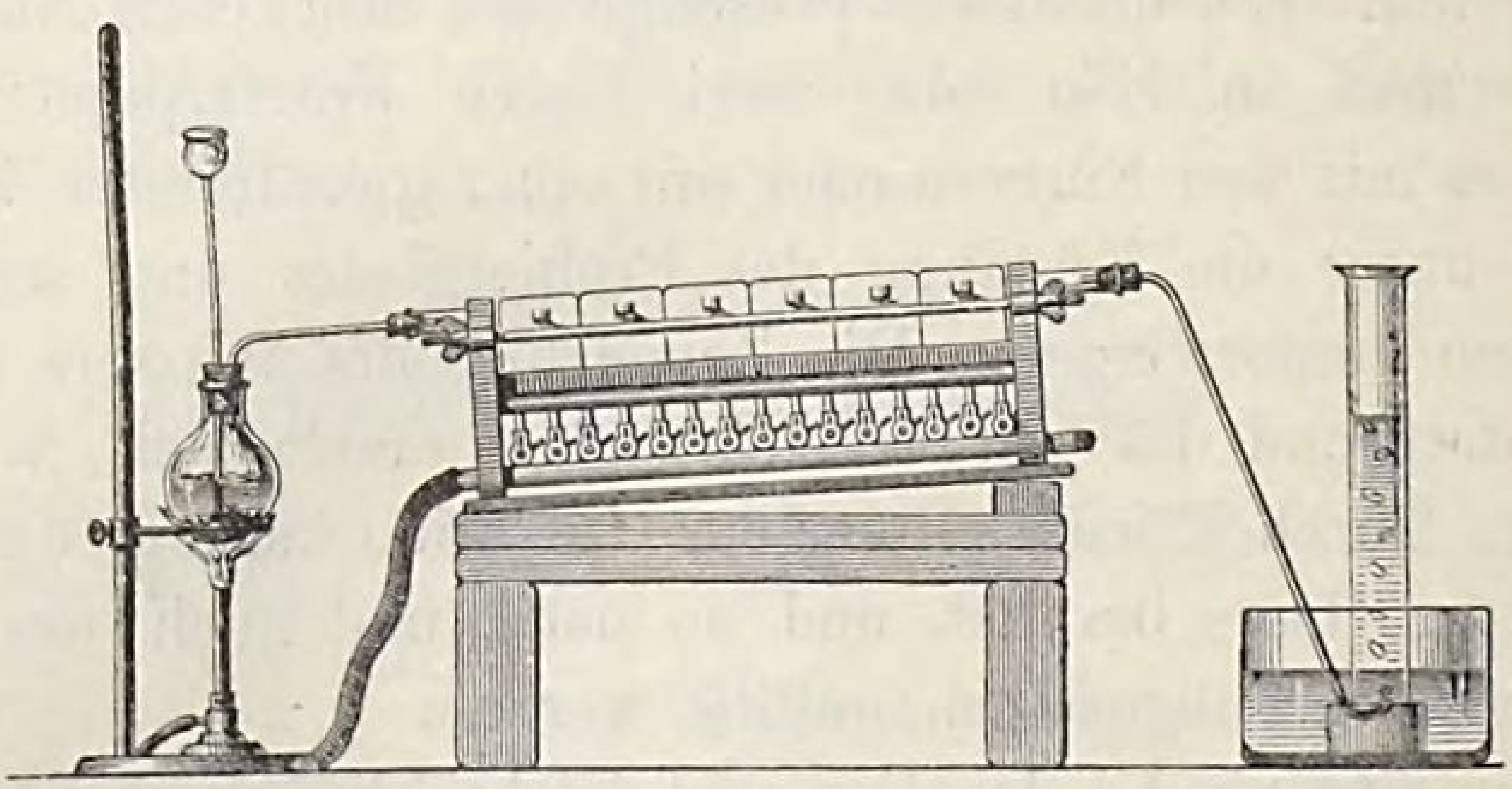
Man untersuche das Gas und beobachte, ob es dasselbe Verhalten zeigt wie das vermittelst des elektrischen Stroms aus dem Wasser entwickelte. Welcher Umstand spricht dafür, dass in beiden Fällen dasselbe Gas entsteht? Ist dies ein genügender Beweis für die Uebereinstimmung beider Gase?

Die Metalle Natrium und Kalium verschwinden bei diesem Versuch und es entwickelt sich Wasserstoff. Was wird aus den Metallen und welches ist die Quelle des Wasserstoffs? Wenn man nach beendigter Reaktion das Wasser untersucht,

so wird man finden, dass es etwas gelöst enthält. Es hat jetzt einen eigentümlichen Geschmack, den man als alkalisch bezeichnet, es fühlt sich etwas seifig an und es verändert gewisse Pflanzenfarben. Wenn das Wasser verdampft wird, so bleibt eine weisse Substanz zurück, die offenbar weder Natrium noch Kalium ist. In fester Form oder in sehr konzentrierter Lösung wirkt sie sehr stark auf tierische und pflanzliche Stoffe ein, von denen es viele zerstört. Wegen dieser Wirkung werden sie als *Aetznatron* und *Aetzkali* bezeichnet.

Versuch 32. — Gewisse Metalle, welche das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder nur langsam zersetzen, zersetzen es leicht bei höherer Temperatur. Lässt man z. B. durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr, welches Eisenstücke enthält, Wasserdampf strömen, so wird das Wasser

Fig. 27.



zersetzt. Der Sauerstoff wird von dem Eisen zurückbehalten und der Wasserstoff wird frei. Dieser Versuch wird am besten mit einem Porzellanrohr von 20 bis 25 mm innerem Durchmesser und einem Gasofen ausgeführt, doch lässt sich derselbe auch mit einem Rohr von schwerschmelzbarem Glas und einem Kohlenofen ausführen. Die Anordnung des Apparates ist aus Fig. 27 ersichtlich.

Versuch 33. — Einige Stückchen Zink übergiesse man

in einem Cylinder oder einem Probierglas mit etwas gewöhnlicher Salzsäure. Wenn die Reaktion lebhaft ist, so nähere man nach ein oder zwei Minuten der Mündung des Glases ein brennendes Zündholz. Das Gas entzündet sich und verbrennt. Statt der Salzsäure kann man auch Schwefelsäure*) benutzen, die mit ihrem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser verdünnt ist. Das Gas, welches sich entwickelt, ist Wasserstoff. Soll das Gas aufgefangen werden, so wird es am besten in einer mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossenen weithalsigen Flasche (s. Fig. 28) oder in einer zweihalsigen sogenannten Woulff'schen Flasche (s. Fig. 29) entwickelt. Die eine der beiden Durchbohrungen dient zur Aufnahme eines Trichterrohrs, die andere zur Aufnahme eines passend gebogenen Gasleitungsrohrs.

Fig. 28.

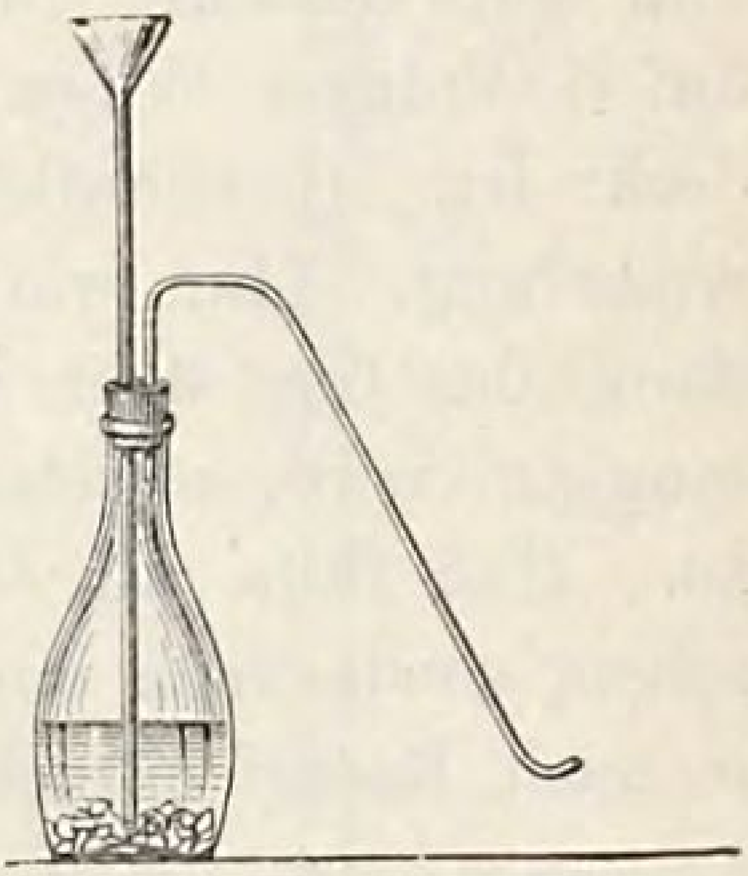
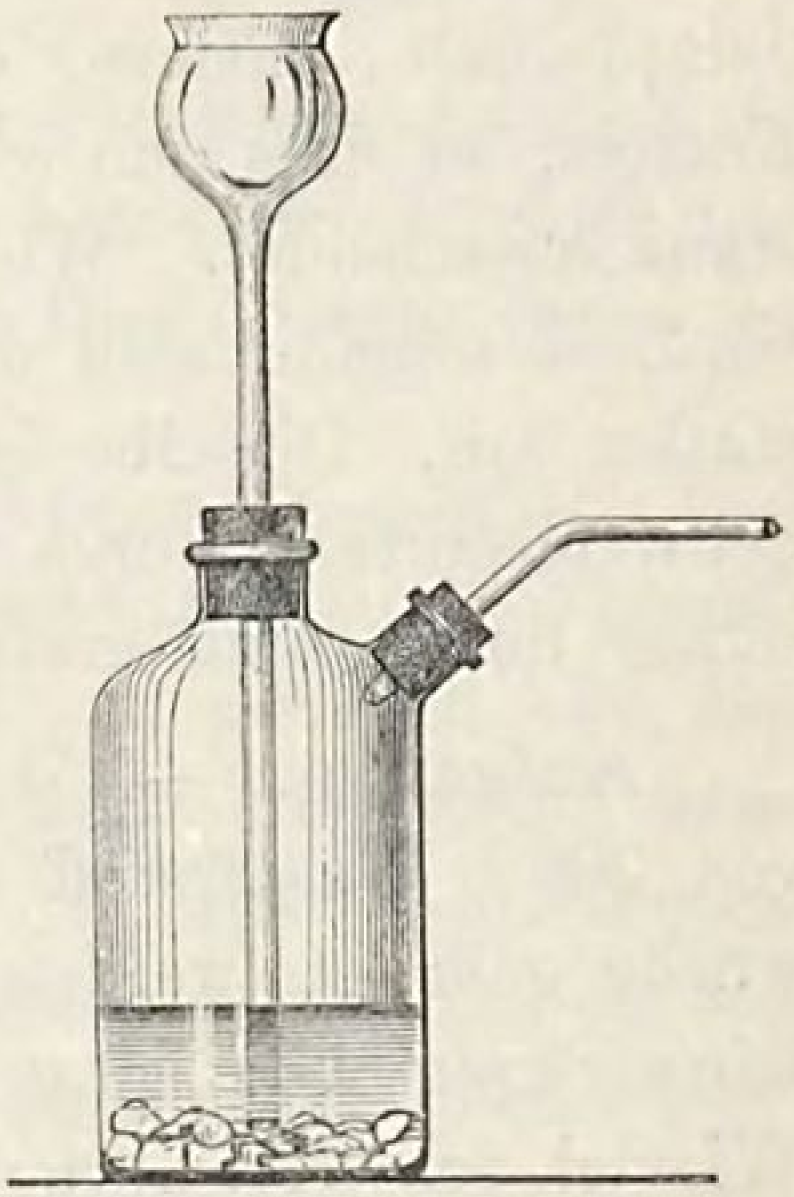


Fig. 29.



Das Zink wird im gekörnten oder granulierten Zustand benutzt. Man erhält dasselbe dadurch, dass man das geschmolzene Metall aus einer Höhe von ein bis anderthalb Meter in Wasser giesst. Diese Form hat den Vorteil, dass

*) Wenn man die gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser verdünnen will, so muss man die Säure unter beständigem Umrühren in das Wasser giessen. Wird umgekehrt das Wasser in die Säure gegossen, so kann an den Stellen, wo beide zusammenkommen, eine so starke Wärmeentwickelung stattfinden, dass das Wasser in Dampf verwandelt und die Säure umhergespritzt wird.

sie der Einwirkung der Säuren eine grosse Oberfläche darbietet. Man bringt eine Hand voll von diesem Zink in die Flasche und übergiesst es mit soviel einer *erkalteten* Mischung von Schwefelsäure und Wasser (1 Volum konzentrierte Säure auf 6 Volume Wasser), dass das Metall von der Säure bedeckt ist. Gewöhnlich beginnt sofort eine lebhafte Gasentwickelung. Man warte zwei bis drei Minuten und sammle dann das Gas über Wasser auf. Wenn die Entwickelung langsam wird, so setze man mehr von der verdünnten Säure zu. Man fülle mit dem Gas verschiedene Cylinder und Flaschen, sowie auch ein Gasometer, aus welchem man das Gas je nach Bedarf entnehmen kann.

Versuch 34. — Wenn die Reaktion beendigt ist, giesse man den Inhalt der Flasche durch ein Filter in eine Abdampfschale, entferne den grössten Teil des Wassers durch Kochen, so dass sich während des Erkaltens die gelöste Substanz ausscheidet. Wenn die Operation richtig ausgeführt wird, so scheidet sich die Substanz in gut ausgebildeten Krystallen aus. Dieselbe ist Zinksulfat, $ZnSO_4$, welches aus der Schwefelsäure dadurch entsteht, dass der Wasserstoff derselben durch Zink ersetzt wird.

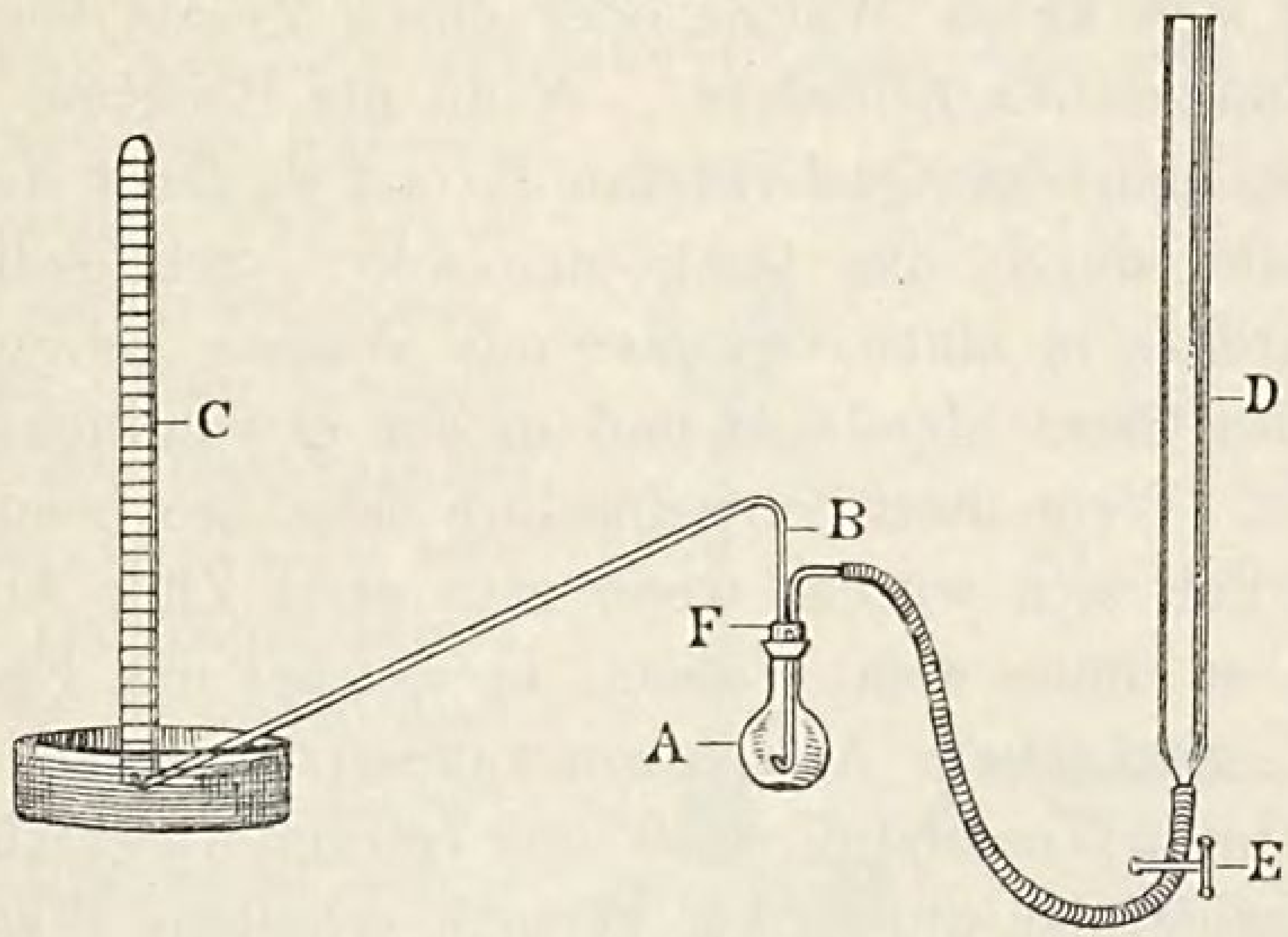
Aufgaben. — Wieviel Zink würde zur Entwickelung von 200 l Wasserstoff erforderlich sein? Wieviel Zinksulfat würde gebildet werden? Wieviel Wasserstoff würde durch Einwirkung von 50 g Zink auf Schwefelsäure entstehen? Wieviel Schwefelsäure würde verbraucht werden?

Bestimmung der Menge Wasserstoff, welche durch Lösen einer bestimmten Gewichtsmenge Zink in Schwefelsäure entwickelt wird.

Versuch 35. — Diese Bestimmung lässt sich durch den in Fig. 30 abgebildeten Apparat ausführen. Das von der Flasche A herkommende Rohr ist bei B ausgezogen und

unterhalb der Verengerung ist ein Stopfen von Glaswolle in dasselbe eingeführt. Die übrigen Teile des Apparates be-

Fig. 30.



dürfen keiner Beschreibung. Die Flasche muss einen Inhalt von ungefähr 40 bis 50 ccm und die Messröhre C einen Inhalt von ungefähr 100 ccm haben. Die letztere muss in zehntel Kubikzentimeter geteilt sein.

»Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt. Ein Stück Zink von 0.150 bis 0.200 g Gewicht wird in die Flasche gebracht. Dann wird der Quetschhahn E geöffnet und der ganze Apparat mit Wasser gefüllt. Dann untersucht man den Apparat, um sich zu überzeugen, ob unter dem Stopfen F oder in der Glaswolle Gasblasen sitzen. Wenn dies der Fall ist, so lassen sich dieselben gewöhnlich leicht entfernen. Wenn sich dieselben nicht in anderer Weise entfernen lassen, so verschwinden sie vollständig, wenn das Wasser in der Flasche einige Augenblicke zum Sieden erhitzt wird. ... Dann bringt man das Eudiometer über die Mündung des Gasleitungsrohrs und lässt den grösseren Teil des Wassers, der in D zurückbleibt, durch den Apparat fliessen. Schwefelsäure von der in Laboratorien gewöhnlich benutzten Konzentration ($1H_2SO_4$ auf $4H_2O$) wird in das Reservoir D gegossen, bis

es nahezu voll ist. Dann wird der Quetschhahn E geöffnet und das Wasser, welches den Apparat anfüllt, durch Schwefelsäure verdrängt. Die Einwirkung der Säure auf das Metall lässt sich durch Wärme oder durch Zusatz von einigen Platinschnitzelchen befördern. Wenn die Reaktion beendigt ist, öffnet man den Quetschhahn E und entfernt den Inhalt der Flasche durch das Gasleitungsrohr. Schliesslich wird die Messröhre in einen Cylinder mit Wasser gebracht, das Volum des Gases abgelesen und in der gewöhnlichen Weise korrigiert. Wenn statt Schwefelsäure Salzsäure benutzt wird, was der Fall sein würde, wenn man statt Zink Aluminium benutzt, so muss dem Wasser, in welches das Eudiometer gebracht wird, etwas Aetznatron zugesetzt werden« *).

Ein Liter Wasserstoff von 0^0 und 760 mm wiegt 0.089578 g. Wieviel wiegt der durch den Versuch erhaltene Wasserstoff? Wieviel hätte man erhalten müssen? Wieviel Kubikzentimeter Wasserstoff hätte man erhalten müssen?

Man führe denselben Versuch mit Zinn und Salzsäure aus. Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Es ist zu empfehlen, den Versuch auch mit Eisen und Schwefelsäure, sowie mit Aluminium und Salzsäure auszuführen und aus den Ergebnissen dieser Versuche das Verhältnis der Gewichte der vier Metalle zu berechnen, welche zur Entwickelung derselben Menge Wasserstoff erforderlich sind. Ferner berechne man die Volume Wasserstoff, welche durch eine bestimmte Menge, etwa ein Gramm von jedem Metall entwickelt werden. Die Reaktionen zwischen Eisen und Schwefelsäure, sowie zwischen Aluminium und Salzsäure werden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

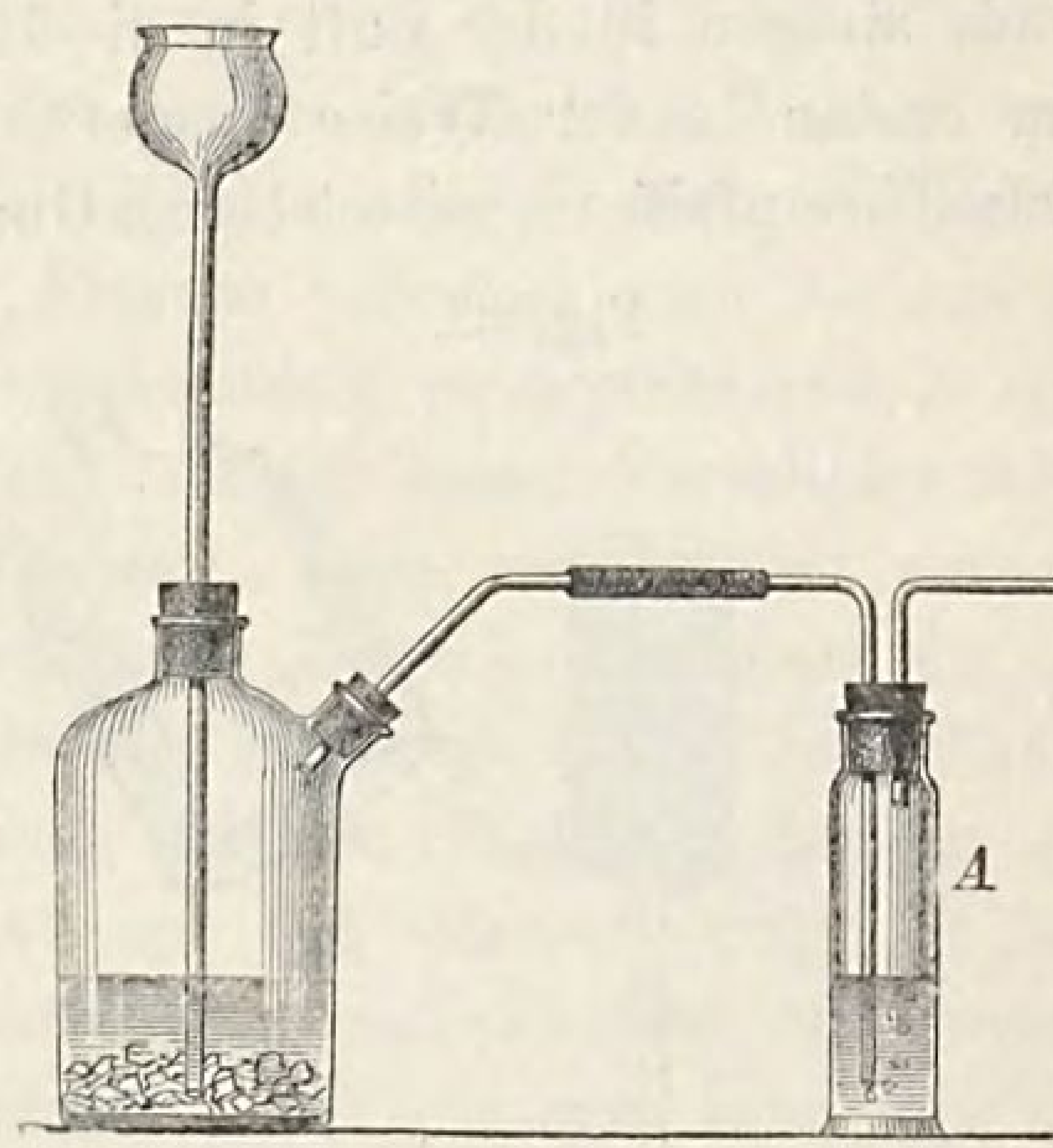
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2;$$
$$Al + 3HCl = AlCl_3 + 3H.$$

*) S. Morse u. Keisser, *American Chemical Journal*, VI. 349.

Reinigung des Wasserstoffs durch eine Lösung von Kaliumpermanganat.

Versuch 36. — Man entwickele etwas Wasserstoff durch Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure und leite ihn durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche in einem Waschcylinder enthalten ist. Man sammle etwas von dem Gase auf und untersuche, ob es einen Geruch hat. Der Apparat muss wie in Fig. 31 angeordnet werden. Die Kaliumpermanganatlösung ist in dem Cylinder A enthalten und die Glasröhren sind so angeordnet, dass das Gas durch dieselbe hindurchstreichen muss.

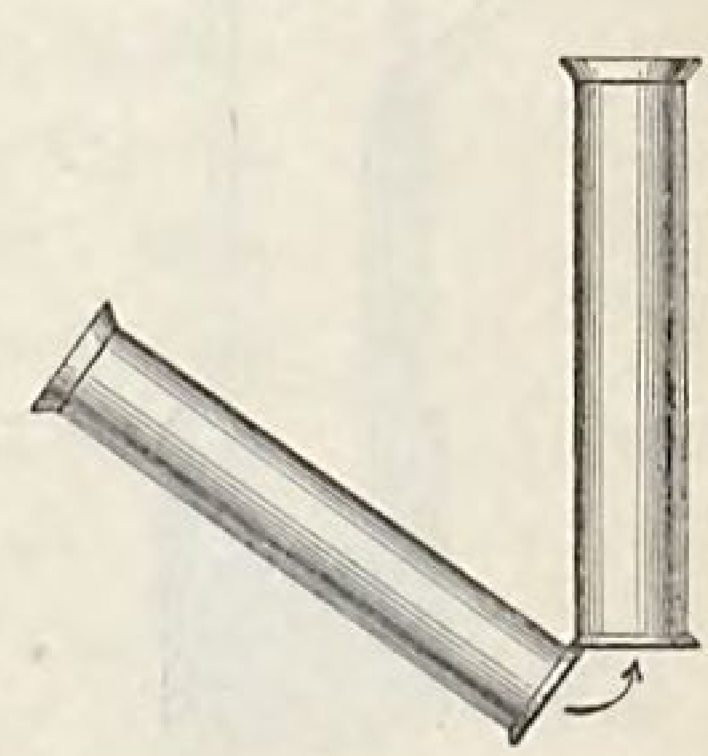
Fig. 31.



Hat das Gas einen Geruch, einen Geschmack oder eine Farbe?

Versuch 37. — Man stelle ein mit Wasserstoff gefülltes Gefäss mit der Mündung nach oben unbedeckt hin. Nach kurzer Zeit untersuche man den Inhalt des Gefässes und sehe, ob derselbe Wasserstoff ist. Was beweist dieser Versuch in Beziehung auf das Gewicht des Wasserstoffs im Vergleich mit dem der Luft?

Fig. 32.

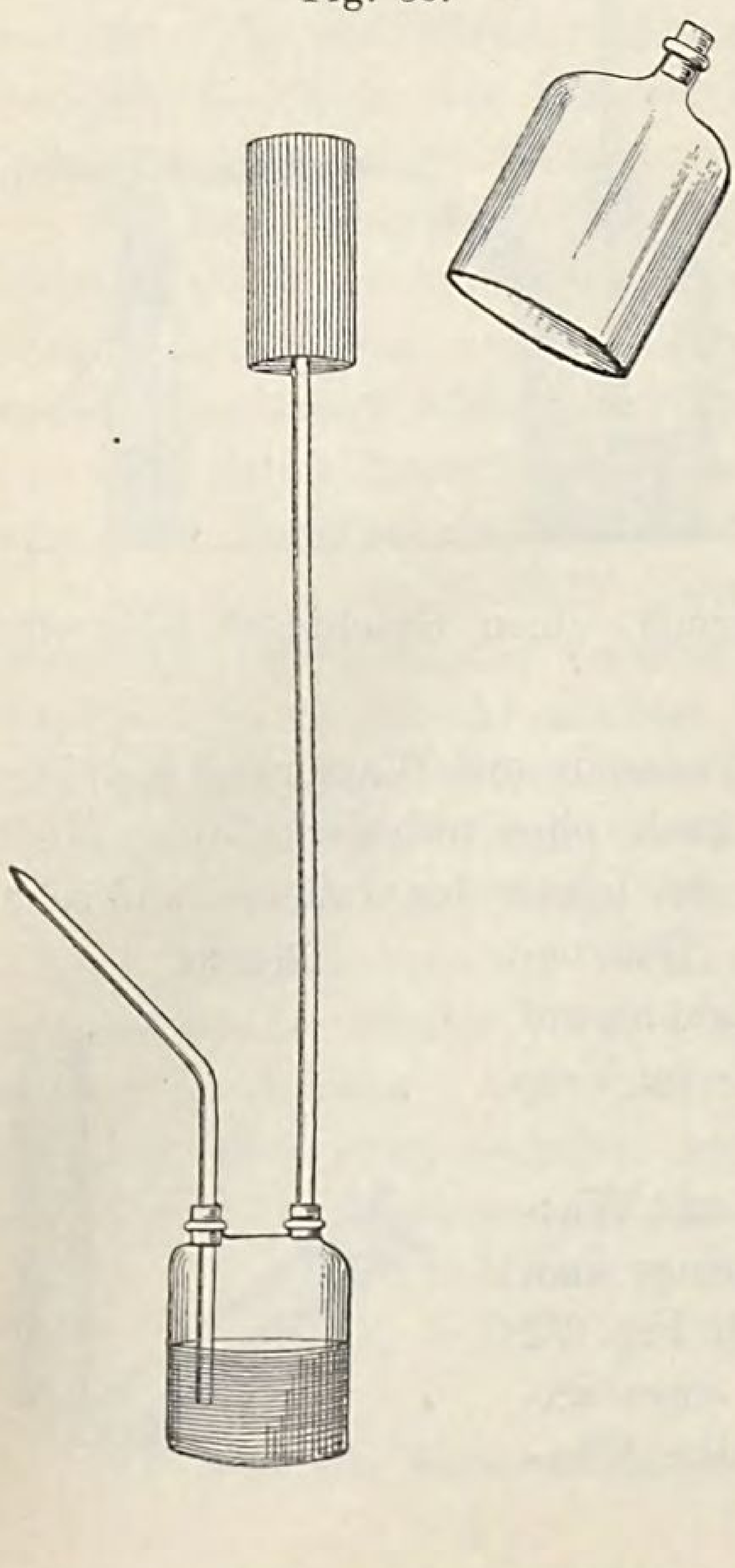


Versuch 38. — Einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder bringe man durch Drehen in der durch Fig. 32 angedeuteten Weise unter einen anderen Cylinder, der mit der Mün-

dung nach unten gerichtet, aber mit Luft gefüllt ist. Nachdem der mit Wasserstoff gefüllte Cylinder in aufrechte Stellung unter den anderen Cylinder gebracht worden ist, untersuche man den Inhalt beider Cylinder. Welcher enthält jetzt den Wasserstoff?

Versuch 29. — Seifenblasen, die mit Wasserstoff gefüllt sind, steigen in der Luft in die Höhe. Dieser Versuch wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man eine gewöhnliche Thonpfeife vermittelst eines Gummischlauches mit dem Ausströmungsrohr eines mit Wasserstoff gefüllten Gasometers verbindet. Auch mit Hilfe kleiner Kollodiumballons lässt sich die Leichtigkeit des Wasserstoffs zeigen.

Fig. 33.



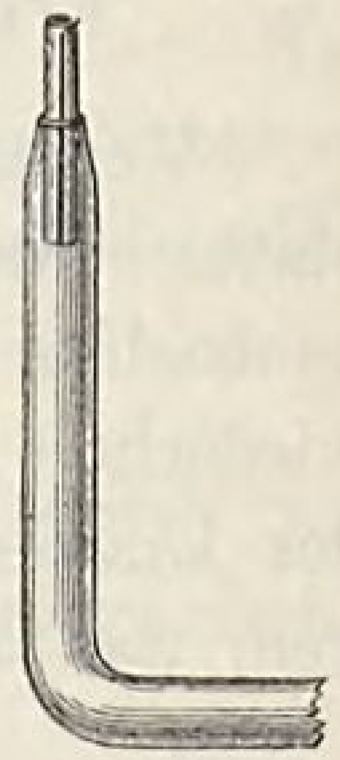
Wasserstoff dringt leicht durch poröse Wände. Diffusion.

Versuch 40. — Man setze den in Fig. 33 abgebildeten Apparat zusammen. Derselbe besteht aus einer porösen Thonzelle, wie sie zu galvanischen Elementen benutzt werden, die vermittelst eines Stopfens mit einem 60 bis 90 cm langen Glasrohr verbunden ist. Der Stopfen muss luftdicht in die Thonzelle passen, ebenso das Glasrohr in den Stopfen.

Wenn man nicht einen Gummistopfen, sondern einen Korkstopfen benutzt, so lässt sich der luftdichte Verschluss dadurch herstellen, dass man denselben soweit in die Thonzelle hineinschiebt, bis die äussere Oberfläche mit dem Rand der Zelle zusammenfällt und dann dieselbe mit Siegellack überzieht. Das untere Ende des Glasrohrs befestige man vermittelst eines Stopfens in dem Hals einer Woulff'schen Flasche, die etwas mit Lackmus oder Indigo gefärbtes Wasser enthält, so dass das Glasrohr nicht in das Wasser eintaucht. In dem anderen Hals der Flasche befestige man vermittelst eines Stopfens ein etwas nach aussen gebogenes und in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr. Auch dieser Verschluss muss luftdicht sein und das Glasrohr muss mit seinem unteren Ende in das Wasser eintauchen. Dann bringe man ein mit trockenem Wasserstoff gefülltes Becherglas über die Thonzelle. Sofort treten aus dem unteren Ende des langen geraden Rohrs Gasblasen aus und das Wasser steigt in dem anderen Rohr und wird aus demselben, zuweilen mit grosser Geschwindigkeit, herausgetrieben. Wenn man dann das Becherglas entfernt, so treten durch das Rohr, welches in das Wasser eintaucht, Luftblasen in die Flasche ein. Dasselbe wird durch die Diffusion des Wasserstoffs aus der Thonzelle in die äussere Luft bewirkt.

Chemische Eigenschaften des Wasserstoffs.

Fig. 34.



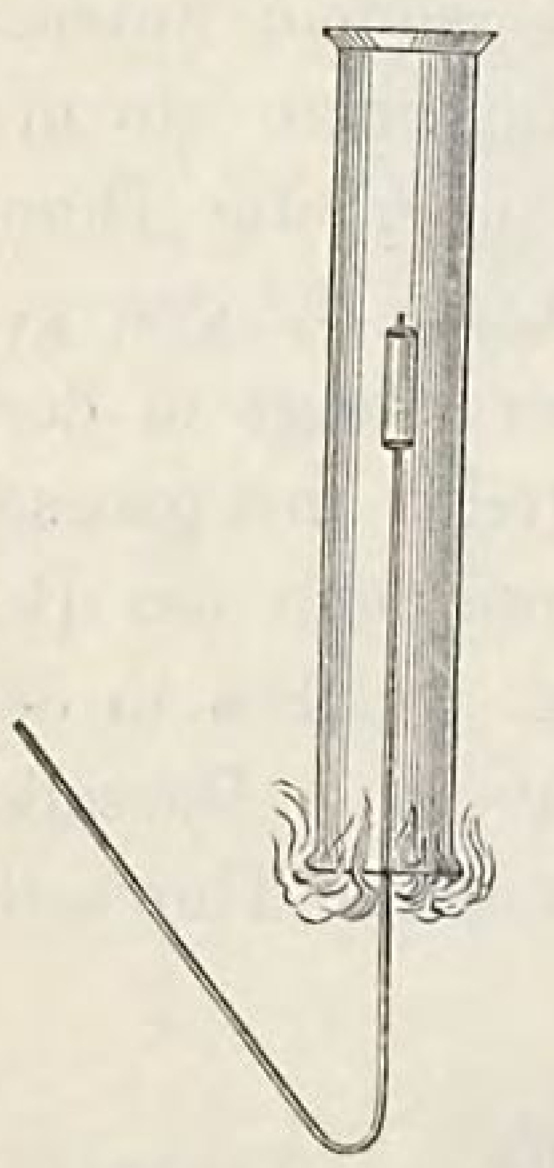
Versuch 41. — Wenn kein kleines Platinrohr zur Verfügung steht, rolle man ein Stückchen Platinblech auf und schmelze es, wie Fig. 34 zeigt, in das Ende eines Glasrohrs ein. Man verbinde den so hergestellten Brenner mit dem Gasometer, welcher Wasserstoff enthält, lasse den Wasserstoff ausströmen und entzünde ihn. Nach kurzer Zeit wird man bemerken, dass die Flamme so gut wie farblos ist und kein Licht

ausstrahlt. Dass sie heiss, kann dadurch beobachtet werden, dass man ein Stück Platindraht oder ein Stückchen eines anderen Metalls in dieselbe hält.

Versuch 42. — Man halte in eine Wasserstoffflamme eine kleine Spirale von Platindraht. Welche Veränderung beobachtet man? Man halte ein Stück Magnesiumband in die Flamme. Welche Verschiedenheit zeigt sich im Verhalten beider Metalle? Was wird aus dem Magnesium, was aus dem Platin?

Versuch 43. — Man halte einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder mit der Mündung nach unten und führe eine an einem gebogenen Draht befestigte brennende Kerze in denselben ein (s. Fig. 35). Das Gas entzündet sich, aber die Kerze erlischt. Wenn man die Kerze zurückzieht und den Docht einen Augenblick in die Wasserstoffflamme hält, so entzündet sie sich wieder. Bringt man sie in das Gas zurück, so erlischt sie wieder. Auch mit anderen brennenden Substanzen lässt sich der Versuch ausführen. Welcher Schluss lässt sich aus den beiden letzten Versuchen ziehen.

Fig. 35.



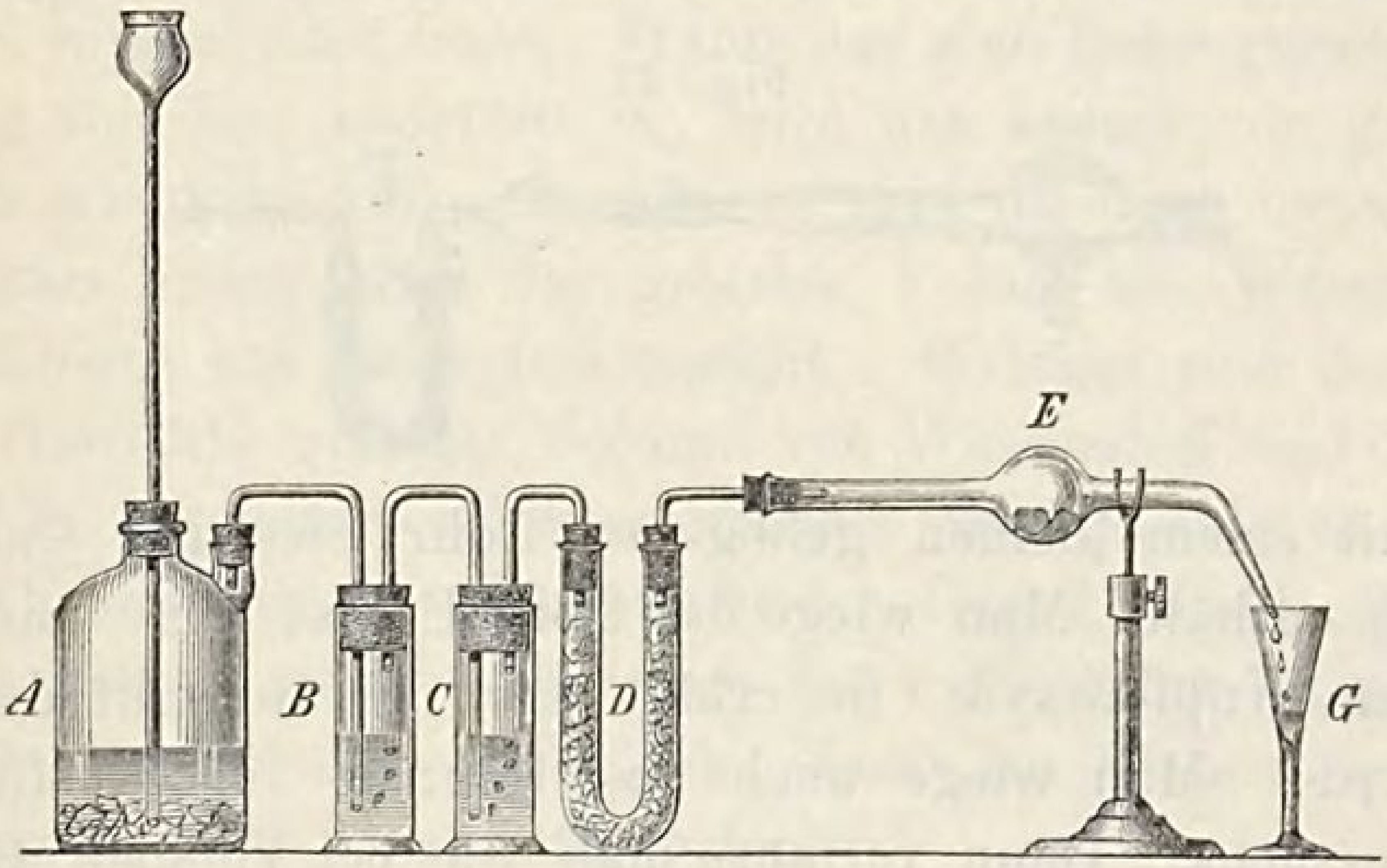
Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs.

Versuch 44. — Man halte eine reine trockene Glasplatte etwa 1 cm hoch über eine Wasserstoffflamme. Was beobachtet man? Man trockne die Platte von neuem und wiederhole den Versuch. Welcher Schluss lässt sich aus der Erscheinung ziehen. Kann man mit Bestimmtheit sagen, was die Substanz ist, die sich auf der Platte absetzt?

Reduktion.

Versuch 45. — Man setze den in Fig. 36 abgebildeten Apparat zusammen. Die Flasche A enthält Zink und ver-

Fig. 36.



dünnte Schwefelsäure, der Cylinder B eine Lösung von Kaliumpermanganat, der Cylinder C konzentrierte Schwefelsäure und das Rohr D granuliertes Calciumchlorid. Durch das Kaliumpermanganat wird der Wasserstoff gereinigt und durch die Schwefelsäure und das Calciumchlorid wird er getrocknet. In das Rohr E bringe man einige Stückchen schwarzes Kupferoxyd oder Cuprioxyd, CuO. Nachdem die Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist (bei lebhafter Gasentwickelung nach zwei bis drei Minuten) erwärme man das Kupferoxyd vermittelst einer Flamme. Welche Veränderung tritt ein? Man beobachte die Einwirkung von Salpetersäure auf die Substanz vor und nach der Einwirkung von Wasserstoff auf dieselbe. Was tritt in G auf? Man erkläre den Vorgang.

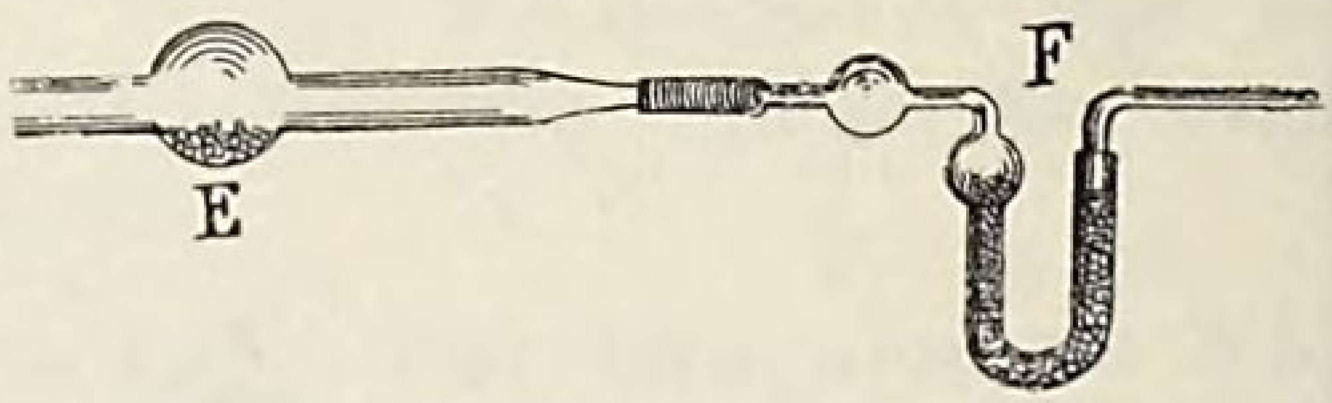
Versuch 46. — Man führe denselben Versuch mit Eisenoxyd oder Ferrioxyd, Fe_2O_3, aus. Worin stimmen beide Reaktionen überein?

Versuche zu Kapitel IV.

Zusammensetzung des Wassers.

Versuch 47. — Man setze den in Fig. 36 abgebildeten Apparat zusammen, ersetze aber das gebogene Rohr E durch ein gerades und verbinde dieses, wie in Fig. 37 angedeutet

Fig. 37.



ist, mit einem kleinen gebogenen Rohr, welches Calciumchlorid enthält. Man wiege das Rohr E erst ohne und dann mit dem Kupferoxyd. So erhält man das Gewicht des Kupferoxyds. Man wiege auch das Rohr F vor Ausführung des Versuchs. Dann verfahre man wie bei Versuch 45. In diesem Falle wird sämtliches Wasser, welches durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Kupferoxyd entsteht, durch das Calciumchlorid in dem Rohr F absorbiert. Dieses Rohr wird also schwerer werden, und da das Kupferoxyd Sauerstoff abgibt, so wird das Rohr E leichter. Nachdem die Reduktion beendet ist, wiege man wieder beide Röhren.

Es sei x das Gewicht des Rohrs E + Kupferoxyd vor dem Versuch;
y das Gewicht des Rohrs E + Kupfer nach dem Versuch.

Dann ist x—y das Gewicht des Sauerstoffs, den das Kupferoxyd abgegeben hat.

Es sei a das Gewicht des Rohrs F vor dem Versuch, und
b das Gewicht des Rohrs F nach dem Versuch.

Dann ist b—a das Gewicht des gebildeten Wassers.

Wenn der Versuch sorgfältig ausgeführt wird, so wird man finden, dass $\frac{x-y}{b-a}$ sehr annähernd gleich $\frac{8}{9}$ ist. Das Resultat

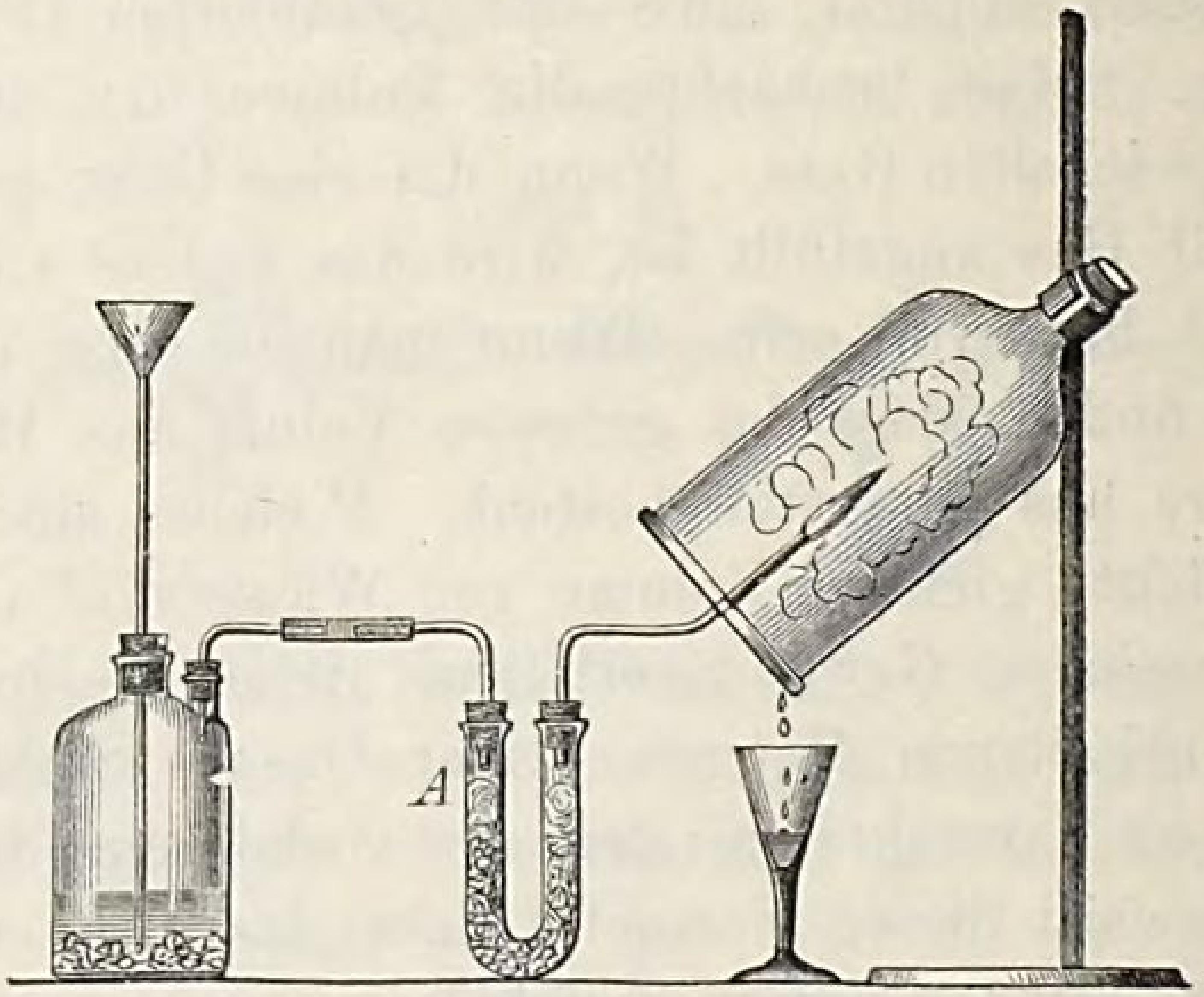
lässt sich auch so aussprechen: In neun Teilen Wasser sind acht Teile Sauerstoff enthalten.

Versuch 48. — Der bei Versuch 3 benutzte oder ein ähnlicher Apparat muss mit graduierten Röhren versehen sein. Man beobachte die Volume der durch Versuch 3 entwickelten Gase. Wenn das eine Rohr gerade vollständig mit Gas angefüllt ist, wird das andere von gleicher Grösse erst halb voll sein. Wenn man die Gase untersucht, wird man finden, dass das grössere Volum aus Wasserstoff, das kleinere aus Sauerstoff besteht. Welches sind die relativen Gewichte gleicher Volume von Wasserstoff und Sauerstoff? In welchem Gewichtsverhältnis stehen die durch diesen Versuch enthaltenen Mengen beider Gase? Steht das Ergebnis dieses Versuches mit dem des vorhergehenden in Einklang? Beweist dieser Versuch, dass das Wasser nur aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht?

Versuch 49. — Man lasse Wasserstoff aus einer Entwickelungsflasche oder aus einem Gasometer durch ein Rohr strömen, welches eine Substanz enthält, die Feuchtigkeit absorbiert. Alle in der gewöhnlichen Weise dargestellten und über Wasser aufgefangenen Gase sind mit Wasserdampf gemischt. Das Calciumchlorid muss granuliert, nicht gepulvert sein. Den getrockneten Wasserstoff lasse man durch ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr ausziehen und entzünde ihn. Wenn jetzt ein *trockenes* Gefäss über die Flamme gehalten wird, so schlägt sich an der Wand desselben Wasserdampf nieder und das Wasser sammelt sich zu Tropfen an. Eine zweckmässige Anordnung des Apparates ist in Fig. 38 abgebildet. A ist das Calciumchloridrohr. Bevor man den Wasserstoff entzündet, lasse man das austretende Gas gegen eine Glasplatte strömen und beobachte, ob sich Wasserdampf auf derselben niederschlägt. Man entzünde das Gas, *bevor* man das Becherglas über das Rohr stülpt, damit

sich das Glas nicht mit einem Gemisch von Wasserstoff und Luft, welches explosiv ist, anfüllt.

Fig. 38.



Versuch 50. — Man mische in einem Gasometer Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis von ungefähr 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff. Man fülle in der bei Vers. 39 angegebenen Weise Seifenblasen mit dem Gemisch und lasse dieselben in der Luft emporsteigen. Während sie in die Höhe steigen, berühre man sie mit einer Kerzenflamme. Sie verbrennen mit heftiger Explosion. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass keine Flamme in die Nähe des Gasometers kommt, welcher das Gasgemenge enthält. Dieser Versuch lässt sich zweckmässig in der Weise ausführen, dass man in einer Höhe von etwa 2 m über dem Experimentiertisch ein geräumiges trichterförmiges Blechgefäss mit der Mündung abwärts gerichtet aufhängt. Unter die Mündung bringe man eine Gasflamme oder Kerzenflamme. Wenn man die Gasblasen unter diesem Apparat in die Höhe steigen lässt, so kommen sie mit der Flamme in Berührung

und explodieren *). Was beweist dieser Versuch? Lernen wir aus ihm etwas über die Zusammensetzung des Wassers?

Eudiometrische Versuche.

Versuch 51. — Wie sich die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff mit Hilfe des Eudiometers untersuchen lässt, ist im Text beschrieben worden (S. 64). Es ist zu dem Gesagten nur noch hinzuzufügen, dass das Eudiometer während der Explosion vermittelst einer Klemmvorrichtung fest gegen eine auf dem Boden der Quecksilberwanne befindliche dicke Gummiplatte gedrückt werden muss. Bei Ablesung des Gasvolums und der Höhe der Quecksilbersäule muss darauf geachtet werden, dass sich das Rohr in vertikaler Stellung befindet, was sich leicht vermittelst eines Bleilots kontrollieren lässt.

Knallgasgebläse.

Versuch 52. — In die Flamme des Knallgasgebläses halte man der Reihe nach ein Stück Eisendraht, ein Stück einer Uhrfeder, ein Stück Kupferdraht, ein Stück Zink und ein Stück Platindraht.

Versuch 53. — Ein Stück Kreide von ungefähr 2.5 cm Länge und je 2 cm Breite und Dicke befestige man in einer solchen Stellung, dass es von der Knallgasflamme getroffen wird. Das Licht ist sehr hell, wenn auch lange nicht so hell wie elektrisches Licht.

Versuche zu Kapitel V.

Organische Substanzen enthalten Wasser.

Versuch 54. — In trockenen Probiergläsern erhitze man gelinde verschiedene organische Substanzen, z. B. ein Stückchen Holz, frisches Fleisch, Früchte, Vegetabilien u. s. w.

*) Derselbe Apparat kann benutzt werden, um Seifenblasen, die mit Wasserstoff gefüllt sind, zu entzünden.

Krystallwasser.

Versuch 55. — Einige der durch Vers. 34 gewonnenen Krystalle von Zinksulfat trockne man zwischen Filtrierpapier. Wenn man sie wiederholt zwischen Lagen von Papier gepresst hat, so erscheinen sie trocken und sind auch im gewöhnlichen Sinne des Wortes trocken. Man bringe sie in ein trockenes Probierglas und erwärme gelinde. Es wird sich in dem oberen Teil des Rohrs Wasser verdichten, während die Krystalle ihren Glanz verlieren, weiss und undurchsichtig werden und zuletzt zu Pulver zerfallen.

Versuch 56. — Einen ähnlichen Versuch führe man mit etwas (ungebranntem) Gips aus.

Versuch 57. — Man erhitze einige kleine Krystalle von Kupfersulfat oder blauem Vitriol. In diesem Falle verschwindet infolge des Austritts des Krystallwassers die blaue Farbe der Krystalle. Wenn das Krystallwasser vollständig ausgetrieben ist, bleibt ein weisses Pulver zurück. Wenn man dasselbe in Wasser löst, so entsteht eine Lösung von blauer Farbe, und wenn man diese Lösung verdampft, so scheidet sich die gelöste Substanz wieder in Form blauer Krystalle aus.

Verwitternde Salze.

Versuch 58. — Man bringe einige Krystalle von Natriumsulfat, die ihren Glanz noch nicht verloren haben, auf ein Uhrglas und lasse sie ein bis zwei Stunden an der Luft stehen. Sie verlieren alsbald ihren Glanz und erleiden dieselbe Veränderung wie das Zinksulfat, wenn es erhitzt wird.

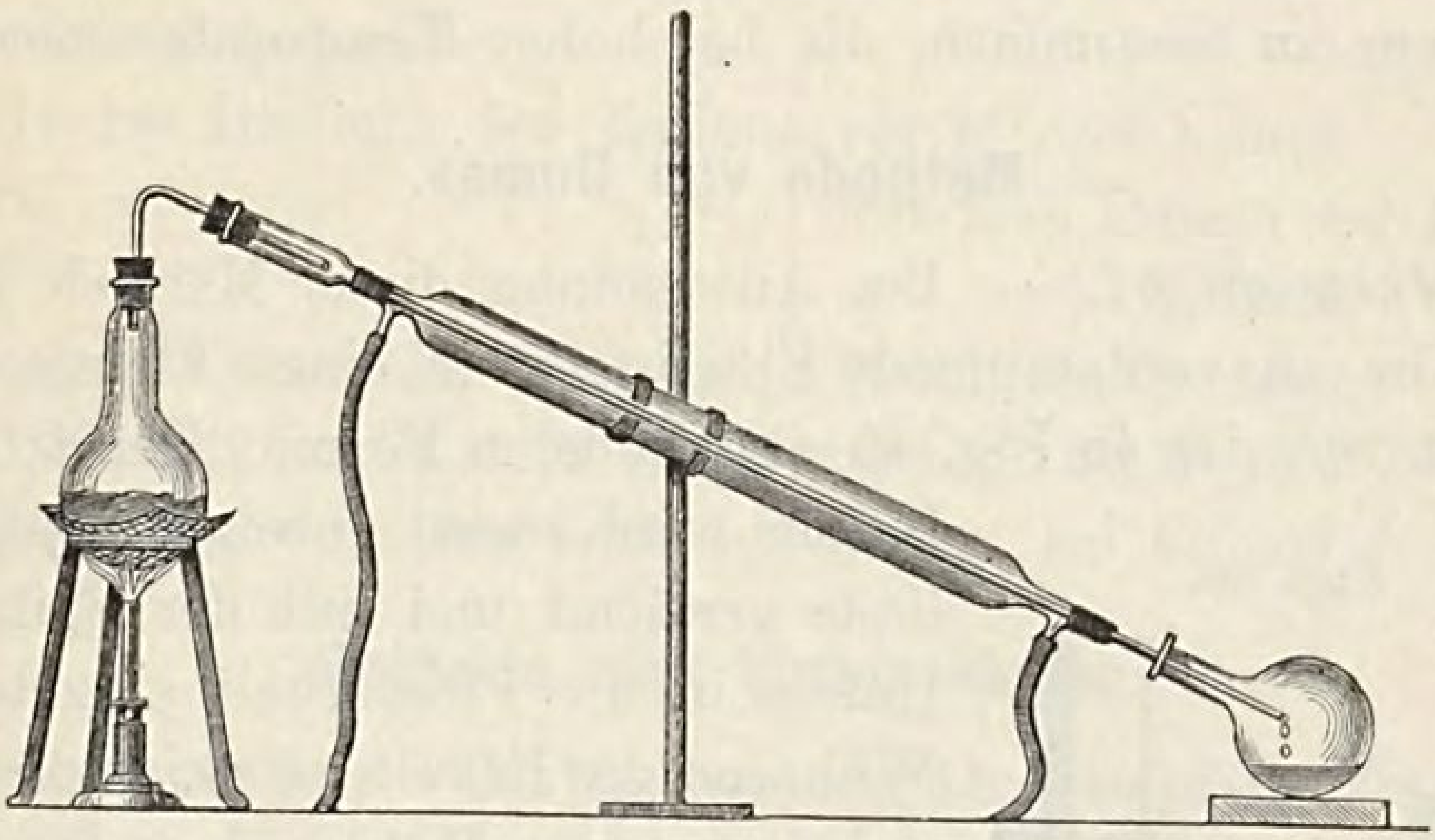
Zerfliessliche Salze.

Versuch 59. — Man lasse einige Stückchen Calciumchlorid an der Luft liegen. Man wird bald bemerken, dass sie feucht werden, und nach einiger Zeit löst sich die Substanz in dem absorbierten Wasser auf.

Reinigung des Wassers durch Destillation.

Versuch 60. — In einem Apparat wie der in Fig. 39 abgebildete destilliere man eine verdünnte Lösung von Kupfer-

Fig. 39.



sulfat oder einer anderen gefärbten Substanz. Man muss den unteren Gummischlauch mit einem Wasserhahn verbinden und einen langsamen Strom von kaltem Wasser durch den Kondensator fliessen lassen. Der Dampf verdichtet sich und das Wasser sammelt sich in der Vorlage an.

Versuche zu Kapitel VI.

Es ist zu empfehlen, im Zusammenhang mit dem Inhalt von Kapitel VI das spezifische Gewicht einer Substanz in Dampfform zu bestimmen. Die wichtigsten Methoden für eine solche sogenannte Dampfdichtebestimmung sind die von Dumas, Gay Lussac, Hofmann und Victor Meyer. Die genaueste ist die Dumas'sche Methode. Sie besteht darin, dass von dem betreffenden Dampf das Volum gemessen und das Gewicht bestimmt wird. Die Hofmann'sche Methode ist eine Modifikation der Gay Lussac'schen. Nach dieser Methode wird eine kleine Menge der Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, gewogen und in einem kleinen Fläschchen in ein Eudiometer über Quecksilber gebracht.

Dann wird das Eudiometer nebst Inhalt erhitzt, indem man Dampf durch ein dasselbe umhüllendes Rohr strömen lässt, und das Volum des gebildeten Dampfes gemessen. Der Methode von Victor Meyer bedient man sich, wenn es sich darum handelt, das spezifische Gewicht des Dampfes einer Substanz zu bestimmen, die bei hoher Temperatur siedet.

Methode von Dumas.

Versuch 61. — Bei Anwendung dieser Methode bringt man die zu verdampfende Flüssigkeit in einen kleinen Glasballon von der in Fig. 40 abgebildeten Form. Der trockene Ballon wird zuerst gewogen, dann gelinde erwärmt und mit der Spitze des Halses in die Flüssigkeit eingetaucht. Während des Erkaltens steigt die Flüssigkeit in dem Hals und es lässt sich in dieser Weise die erforderliche Menge derselben in den Ballon bringen. Dann wird der Ballon in der aus Fig. 41 ersichtlichen Stellung je nach dem Siedepunkt der Flüssigkeit in ein Wasserbad, ein Oelbad oder ein Paraffinbad eingetaucht. Das Bad wird 30 bis 40° über den Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit erhitzt. Auf diese Weise wird die Luft ausgetrieben und der Ballon mit Dampf gefüllt. Wenn kein Dampf mehr entweicht, wird die Spitze des Halses mit Hilfe des Lötrohrs zugeschmolzen. Dann wird der Ballon gereinigt, getrocknet und gewogen. Die Temperatur des Bades beim Zuschmelzen des Halses, sowie der Barometerstand werden abgelesen. Dann wird die Spitze des Halses unter Quecksilber abgebrochen. Das Quecksilber tritt ein und füllt den Ballon. Durch Ausgiessen des Queck-

Fig. 40.

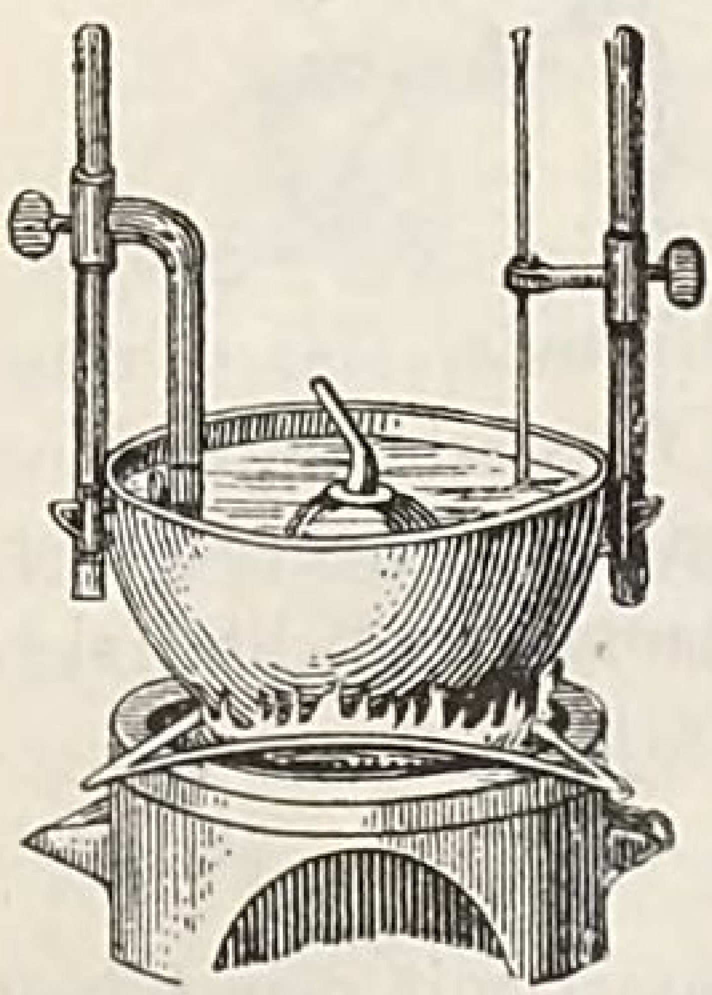
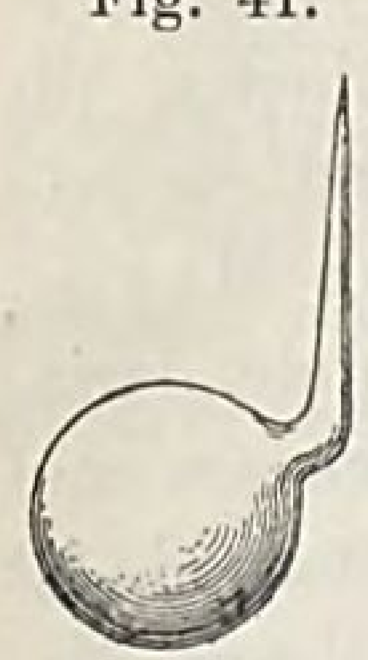


Fig. 41.



silbers in einem graduierten Cylinder wird das Volum des Ballons bestimmt. Das spezifische Gewicht des Dampfes erhält man dann vermittelst der Formel

$$D = \frac{(B_1 - B + p) \times (1 + 0.00366 . t_1) \times 760}{v \times 0.001293 \times h_1}.$$

In derselben bedeutet

B das Gewicht des Ballons bei t^0 und h mm,

B_1 » » » » mit dem Dampf bei t_1^0 und h_1 mm,

v das Volum des Ballons in Kubikzentimetern,

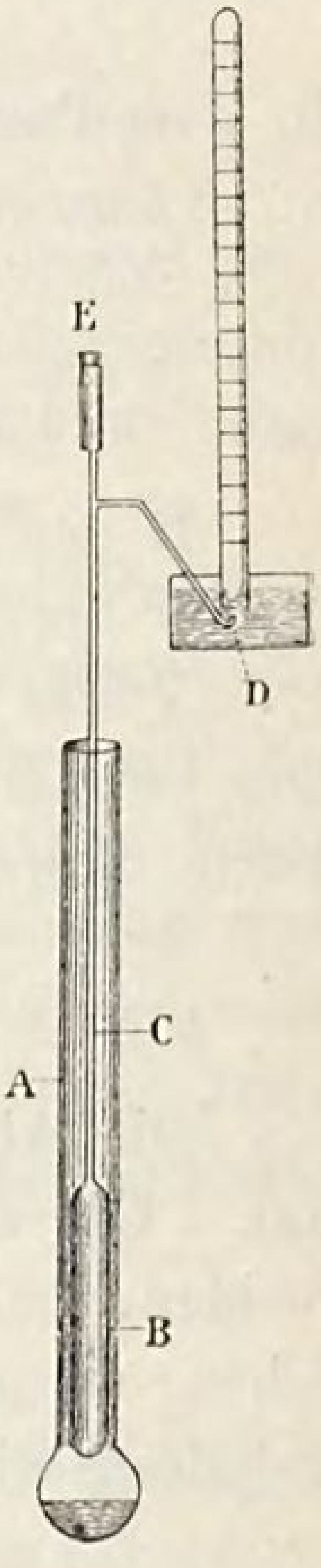
0.001293 das Gewicht von 1 ccm Luft bei 0^0 und 760 mm,

p das Gewicht der Luft im Ballon bei t^0 und h mm.

Methode von Victor Meyer.

Versuch 62. — Bei Bestimmung der Dampfdichte nach dem Meyer'schen Verfahren wird ein bekanntes Gewicht der Substanz in Dampf verwandelt und das Volum dieses Dampfes dadurch bestimmt, dass man das Volum der von ihm verdrängten Luft misst. Der Apparat besteht aus einem äusseren cylindrischen Gefäss A, Fig. 42, und dem inneren Gefäss B, welches mit dem Rohr C verbunden ist. Das Gefäss B hat ein Volum von ungefähr 100 ccm und ist ungefähr 200 mm lang. Das Rohr C mit dem trichterförmigen Ende E ist ungefähr 600 mm lang. In das Gefäss A wird eine geringe Menge irgend einer Substanz gebracht, deren Siedepunkt hoch genug liegt, um die zu untersuchende Substanz vollständig in Dampf zu verwandeln. Auf den Boden des Gefässes B wird etwas ausgeglühter Asbest oder etwas trockenes Quecksilber gebracht. Die Substanz in A wird dann zum Sieden erhitzt und E wird mit einem Gummi-

Fig. 42.



stopfen verschlossen. Nach einiger Zeit hat die Luft in B die Temperatur des Dampfes in A angenommen und es tritt daher aus dem Rohr D keine Luft mehr aus. Wenn dieser Gleichgewichtszustand eingetreten ist, entfernt man den Stopfen von E für einen Augenblick und wirft eine kleine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in das Gefäss B. Die Oeffnung muss möglichst schnell wieder mit dem Stopfen verschlossen werden. Die Substanz wird in Dampf verwandelt und dieser verdrängt ein gleiches Volum Luft, die in einem über das Ende von D gestülpten Messrohr aufgefangen wird. Wenn keine Luft mehr entweicht, so wird das Volum derselben in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Das spezifische Gewicht des Dampfes berechnet man dann mit Hilfe der folgenden Formel:

$$D = S \frac{(1 + 0.00366\,t) \times 760}{(B-w)V \times 0.001293}.$$

In derselben bedeutet 0.001293 das Gewicht von 1 ccm Luft in Grammen bei 760 mm und 0°, ferner

S das Gewicht der Substanz,
t die Temperatur des Zimmers oder des Wassers im Messapparat,
B den Barometerstand,
w die Tension des Wasserdampfes,
V das beobachtete Luftvolum.

Die Formel kann durch Division in die folgende einfachere Form gebracht werden:

$$D = S \frac{(1 + 0.00366\,t) \times 587.780}{(B-w)\,V}.$$

Die Abbildung stellt die einfachste Form des Apparates dar. Um das Oeffnen und Schliessen des Apparates zu vermeiden, hat man den Apparat mit einer Vorrichtung versehen, vermittelst deren die Substanz unter dem Stopfen festgehalten wird, bis die richtige Temperatur erreicht ist, und

durch welche die Substanz losgelassen wird, ohne dass man nötig hat, den Stopfen zu entfernen.

Versuche zu Kapitel VII.

Ozon.

Versuch 63. — Auf den Boden einer geräumigen weithaltigen Flasche bringe man einige Stangen Phosphor und bedecke dieselben teilweise mit Wasser. Nach kurzer Zeit wird man den Geruch des Ozons wahrnehmen. Das Gas kann auch durch Papierstreifen, die mit verdünnter Kaliumjodidlösung und Stärkekleister imprägniert sind, nachgewiesen werden. Man beobachte, ob sich derartiges Papier an der Luft verändert. Man prüfe, wenn man Gelegenheit hat, die Luft in der Nähe einer thätigen Reibungselektrisiermaschine mit solchem Papier und beobachte, ob sich die Farbe des Papiers ändert.

Wasserstoffdioxyd.

Versuch 64. — Man pulvere etwas Bariumdioxyd fein und setze es zu verdünnter Schwefelsäure. Man filtriere die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat ab und führe die folgenden Reaktionen mit derselben aus.

Man erwärme einen Teil derselben in einem Probierglas. Was findet statt? — Einen anderen Teil versetze man mit ein wenig verdünnter Kaliumpermanganatlösung. Zu einem weiteren Teil füge man etwas fein gepulvertes Mangandioxyd. Was entweicht? — Eine verdünnte Lösung versetze man in einem mit Stopfen verschliessbaren Cylinder mit einigen Tropfen verdünnter Kaliumdichromatlösung, füge schnell Aether hinzu und schüttele den Inhalt des Cylinders.

Versuche zu Kapitel VIII.

Darstellung von Chlor.

Versuch 65. — Man übergiesse in einem Probierglas 1 bis 2 g Kochsalz mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Schwefel-

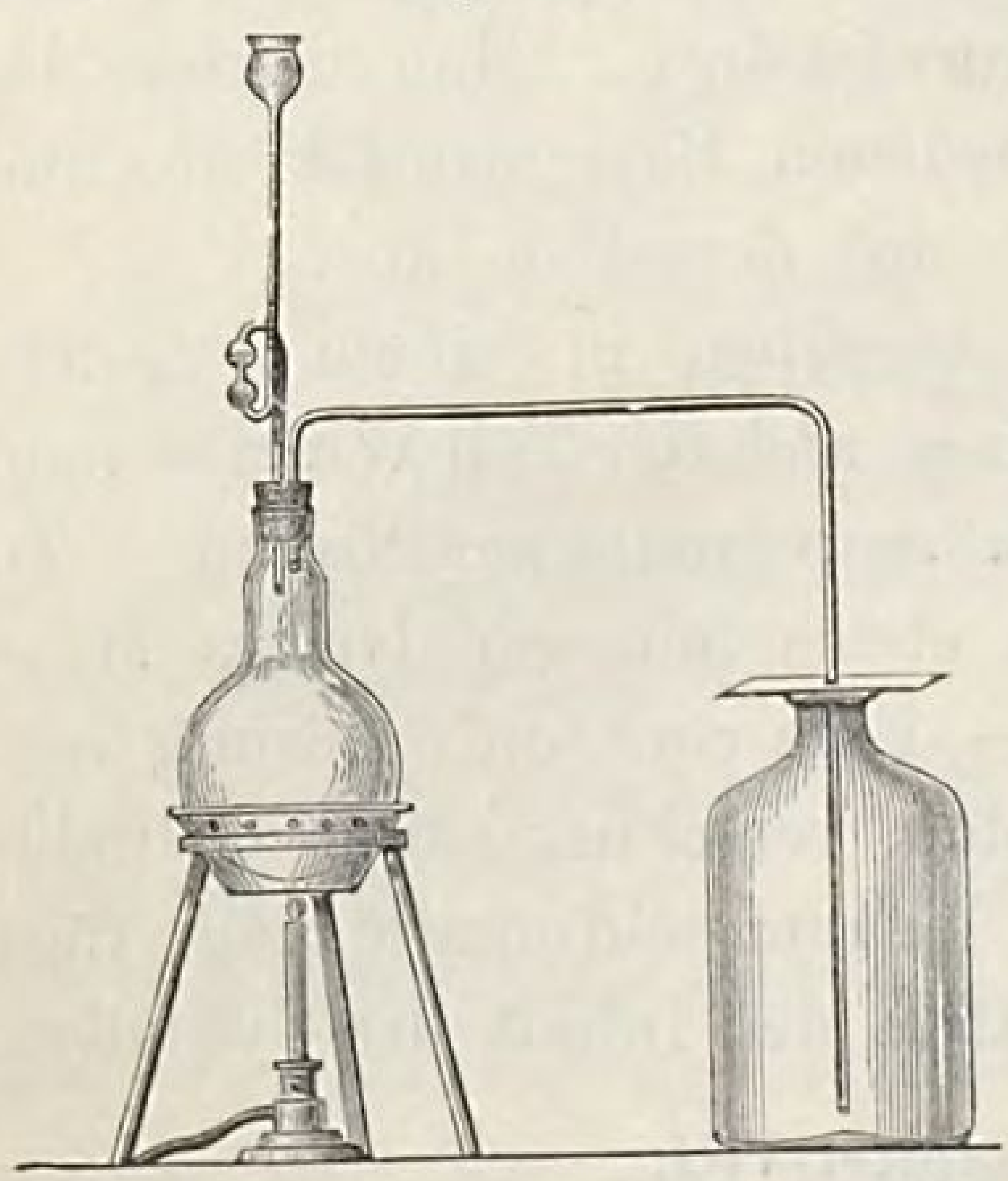
säure. Es entwickelt sich ein Gas, welches an der Luft dicke weisse Nebel bildet und einen scharfen durchdringenden Geschmack und Geruch besitzt. Dasselbe ist Chlorwasserstoff.

Versuch 66. — Man übergiesse in einem Probierglas einige Gramm Mangandioxyd mit 2 bis 3 g konzentrierter Schwefelsäure. Man erwärme und untersuche das entweichende Gas. Man überzeuge sich, dass es Sauerstoff ist.

Versuch 67. — Man vermische 2 g Mangandioxyd und 2 g Kochsalz und übergiesse das Gemisch in einem Probierglas mit 4 bis 5 ccm verdünnter Schwefelsäure. Dieser Versuch muss unter einem guten Abzugskanal ausgeführt werden, da das Gas, welches sich entwickelt, die Atmungsorgane angreift. Man beobachte die Farbe und prüfe den Geruch des Gases. Unterhält es die Verbrennung? Verbrennt es?

Die beste Methode, Chlor darzustellen, ist die folgende. Man mische 5 Teile granuliertes Mangandioxyd und 5 Teile grobkörniges Kochsalz. Man bereite ferner ein Gemisch von 12 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 6 Teilen Wasser. Nachdem sich dieses Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, giesse man es auf das Gemisch von Kochsalz und Mangandioxyd und erwärme gelinde auf einem Sandbad. Das Gas wird durch Verdrängen der Luft in trockenen Glasgefässen aufgefangen. Der Apparat ist in Fig. 43 abgebildet.

Fig. 43.



Das Gasentbindungsrohr muss bis auf den Boden des Cylinders reichen und dieser muss mit einem Stück Papier bedeckt sein, damit das Chlor nicht durch Luftströmungen

fortgeführt wird. Ob das Gefäss mit Chlor gefüllt ist, lässt sich leicht an der Farbe erkennen.

Versuch 68. — Man fülle sechs bis acht trockene Cylinder mit Chlor. Zur Darstellung des Gases braucht man etwa 10 g Mangandioxyd, welches mit anderen Substanzen in dem angegebenen Verhältnis zu mischen ist.

(1) In eins der mit Chlor gefüllten Gefässe streue man etwas fein gepulvertes Antimon.

(2) In ein zweites Gefäss tauche man einige Stückchen dünner Kupferfolie ein.

(3) In ein drittes Gefäss bringe man ein beschriebenes Papier, einige Blumen und ein Stückchen bedruckten Kattun. Die Substanzen müssen feucht sein.

(4) In ein viertes Gefäss bringe man ein trockenes Stück von dem in dem vorigen Versuch benutzten Kattun.

Was ergibt sich aus diesen Versuchen über das Verhalten des Chlors?

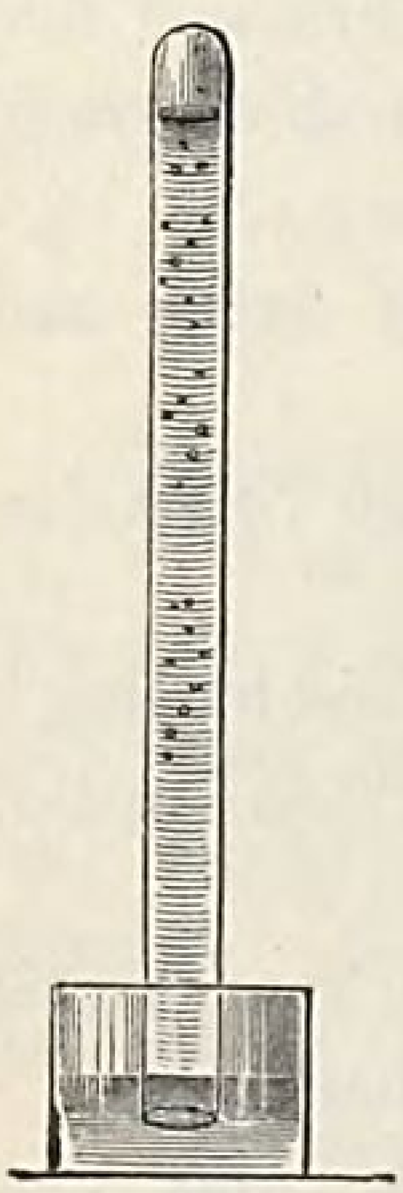
Versuch 69. — Ein Stück Filtrierpapier von etwa 2 cm Breite und 20 cm Länge taucht man in gelinde erwärmtes Terpentinöl und bringe es dann in ein mit Chlor gefülltes Gefäss. Das Terpentinöl entflammt unter Bildung einer dicken schwarzen Wolke. Der Vorgang beruht auf der grossen Affinität des Chlors zum Wasserstoff. Terpentinöl besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff und der Kohlenstoff wird frei. Der Versuch ist hauptsächlich deshalb von Interesse, weil er die Einwirkung des Chlors auf organische Substanzen erläutert.

Chlor zersetzt im Sonnenlicht das Wasser.

Versuch 70. — Man schmelze ein Glasrohr von 1 m Länge und ungefähr 12 mm innerem Durchmesser an dem einen Ende zu und fülle es mit einer starken Lösung von

Chlor in Wasser. Man stelle es, wie in Fig. 44, umgekehrt in ein flaches Gefäss, welches etwas von derselben Lösung enthält, und setze es dem direkten Sonnenlicht aus. Nach und nach steigen Gasblasen in der Flüssigkeit empor und sammeln sich oben in dem Rohr an. Zugleich verschwindet die grünliche Farbe der Flüssigkeit. Es lässt sich zeigen, dass das Gas Sauerstoff ist.

Fig. 44.



Chlorhydrat.

Versuch 71. — Man leite Chlor in Wasser, welches auf 2 bis 3° C abgekühlt ist. Wenn sich Krystalle gebildet haben, filtriere man dieselben im Freien, wenn das Wetter kalt ist, von der Flüssigkeit ab. Einige dieser Krystalle bringe man auf Filtrierpapier und lege sie im Laboratorium unter einen Abzugskanal. Welche Veränderung tritt ein?

Bildung von Chlorwasserstoff.

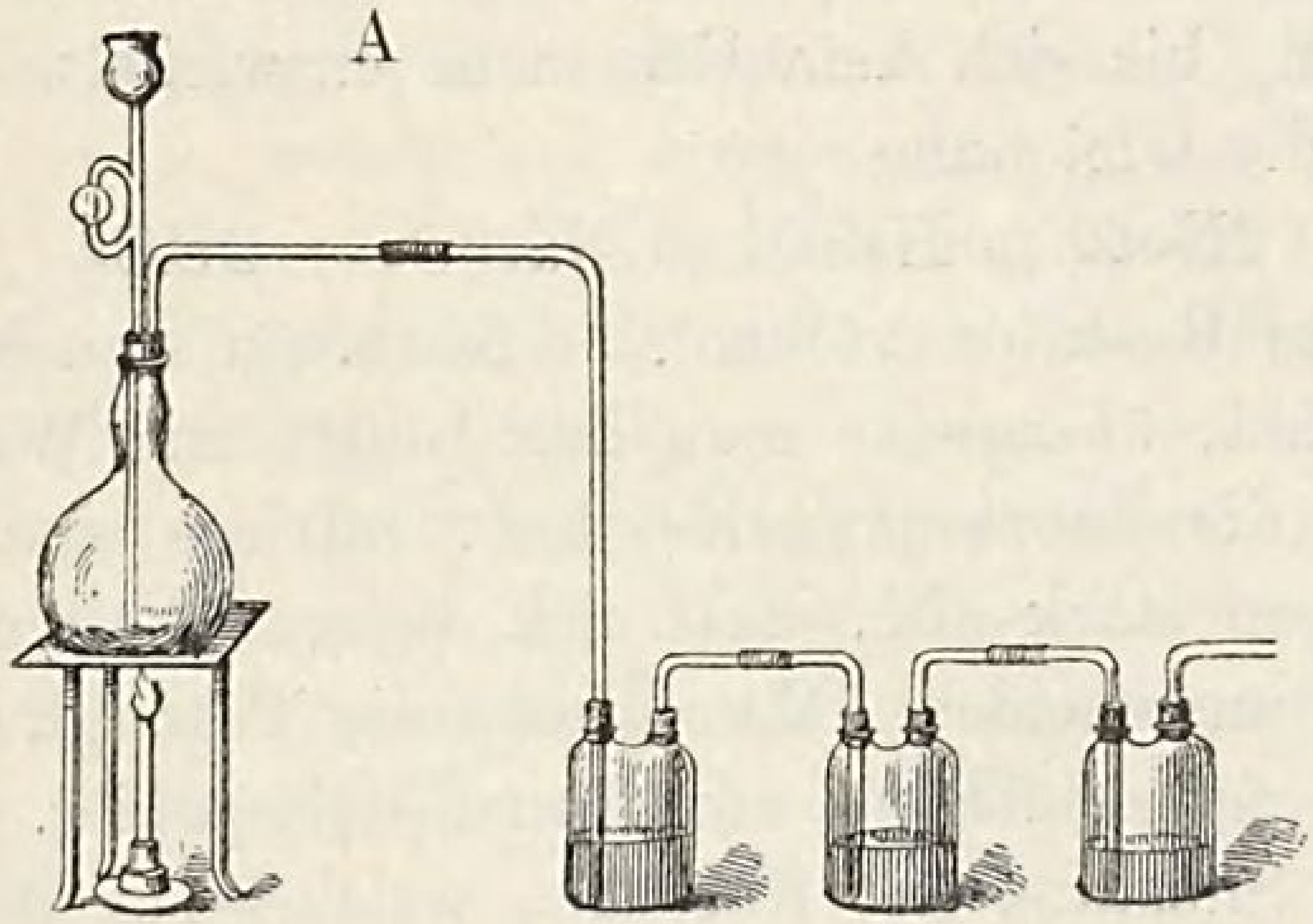
Versuch 72. — Man führe eine Wasserstoffflamme in in ein Gefäss mit Chlor ein. Der Wasserstoff brennt weiter, aber die Flamme nimmt ein anderes Ansehen an. Es entsteht ein Gas, welches an der Luft Nebel bildet. Das Gas hat einen scharfen, durchdringenden Geruch.

Versuch 73. — Man fülle einen Cylinder über heissem Wasser zur Hälfte mit Chlor, und dann zur anderen Hälfte mit Wasserstoff. Während der Cylinder das Gasgemisch enthält, darf er nicht dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Man stelle ihn aufrecht hin und nähere der Mündung eine Flamme.

Darstellung von Chlorwasserstoffsäure.

Versuch 74. — Man setze den in Fig. 45 abgebildeten Apparat zusammen. Man wiege 5 Teile Kochsalz, 5 Teile

Fig. 45.



konzentrierte Schwefelsäure und 1 Teil Wasser ab. Man mische unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln das Wasser und die Säure, lasse sich das Gemisch auf die gewöhnliche Temperatur abkühlen und giesse es auf das in die Flasche gebrachte Salz. Man verwende zur Ausführung des Versuches ungefähr 20 g Salz. Dann erwärme man die Flasche gelinde. Das Gas, welches sich entwickelt, leite man durch das in den drei Woulff'schen Flaschen enthaltene Wasser, bis sämtliches Gas, welches übergeht in der ersten Flasche absorbiert wird. Anfangs geht das Gas durch alle drei Flaschen, weil es mit Luft gemengt ist. — Nach etwa zehn bis fünfzehn Minuten unterbreche man die Leitung bei A. Man beobachte den Nebel. Derselbe wird dichter, wenn man die ausgeatmete Luft auf denselben bläst. Warum? — Man nähere dem Ende des Rohrs ein brennendes Zündhölzchen. Brennt das Gas? — Man fülle einen trockenen Cylinder mit dem Gas durch Verdrängen der Luft. Da das spezifische Gewicht des Gases 1.26 ist, muss der Cylinder natürlich aufrecht stehen. Dass das Gas farblos ist,

sieht man an der mit dem Gas angefüllten Entwickelungsflasche. Man tauche ein brennendes Hölzchen oder eine brennende Kerze in den mit dem Gas gefüllten Cylinder. — Man verbinde die Entwickelungsflasche wieder mit den Flaschen, welche Wasser enthalten, und lasse den Prozess so lange fortschreiten, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Dann ist die durch die Gleichung

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

ausgedrückte Reaktion vollendet. Nachdem sich die Flasche abgekühlt hat, übergiesse man den Inhalt mit Wasser, und wenn sich die Substanz gelöst hat, filtriere man sie und dampfe sie so stark ein, dass sich beim Erkalten das Natriumsulfat ausscheidet. Man giesse die Flüssigkeit ab und trockne die feste Substanz zwischen Filtrierpapier. Man vergleiche die Substanz mit Kochsalz, welches zur Ausführung des Versuches diente. Woraus geht hervor, dass es zwei verschiedene Substanzen sind. Man erhitze von jeder eine kleine Menge in einem Glasrohr, welches an dem einen Ende geschlossen ist. Wodurch unterscheiden sich beide Substanzen in ihrem Verhalten? — Man behandle ein kleines Stück von jedem in einem Probierglas mit Schwefelsäure. Welchen Unterschied beobachtet man? — Wieviel Natriumsulfat erhält man durch den Versuch? — Man bringe ungefähr 50 ccm der in der ersten Woulff'schen Flasche enthaltenen Flüssigkeit in eine Abdampfschale von Porzellan und erhitze über einer kleinen Flamme zum Sieden. Entweicht Chlorwasserstoffgas? Kann die Flüssigkeit vollständig verdampft werden? Man beobachte die Wirkung der Lösung auf etwas Eisenfeile. Was entweicht? — Man übergiesse etwas granuliertes Zink in einem Probierglas mit der Lösung. Was entweicht? — Man übergiesse etwas Mangandioxyd in einem Probierglas mit der Lösung. Was entweicht? — Man versetze 2 bis 3 ccm Wasser mit 10 bis 12 Tropfen der Lösung und prüfe den Geschmack dieser verdünnten Lösung. Sie hat

einen *sauren Geschmack*. — Man füge zu der Lösung einen oder zwei Tropfen *blauer* Lackmuslösung oder tauche ein Stück blaues Lackmuspapier in dieselbe ein. Welche Veränderung tritt ein? Lackmus ist ein Pflanzenfarbstoff. Auch andere Pflanzenfarben werden durch Salzsäure verwandelt. — Man tauche einige Rotkrautblätter in Wasser. Einige Tropfen der Lösung, welche man erhält, setze man zu verdünnter Salzsäure. Findet eine Farbveränderung statt? Die Farbe wird in allen Fällen durch Hinzufügen eines Tropfen Aetznatronlösung wiederhergestellt. — Durch welchen Versuch wurde Aetznatron (Natriumhydroxyd) erhalten? In welcher Beziehung steht dasselbe zum Wasser? — Zu der verdünnten Lösung von Chlorwasserstoffsäure füge man tropfenweise eine verdünnte Aetznatronlösung hinzu. Wird der saure Geschmack zerstört?

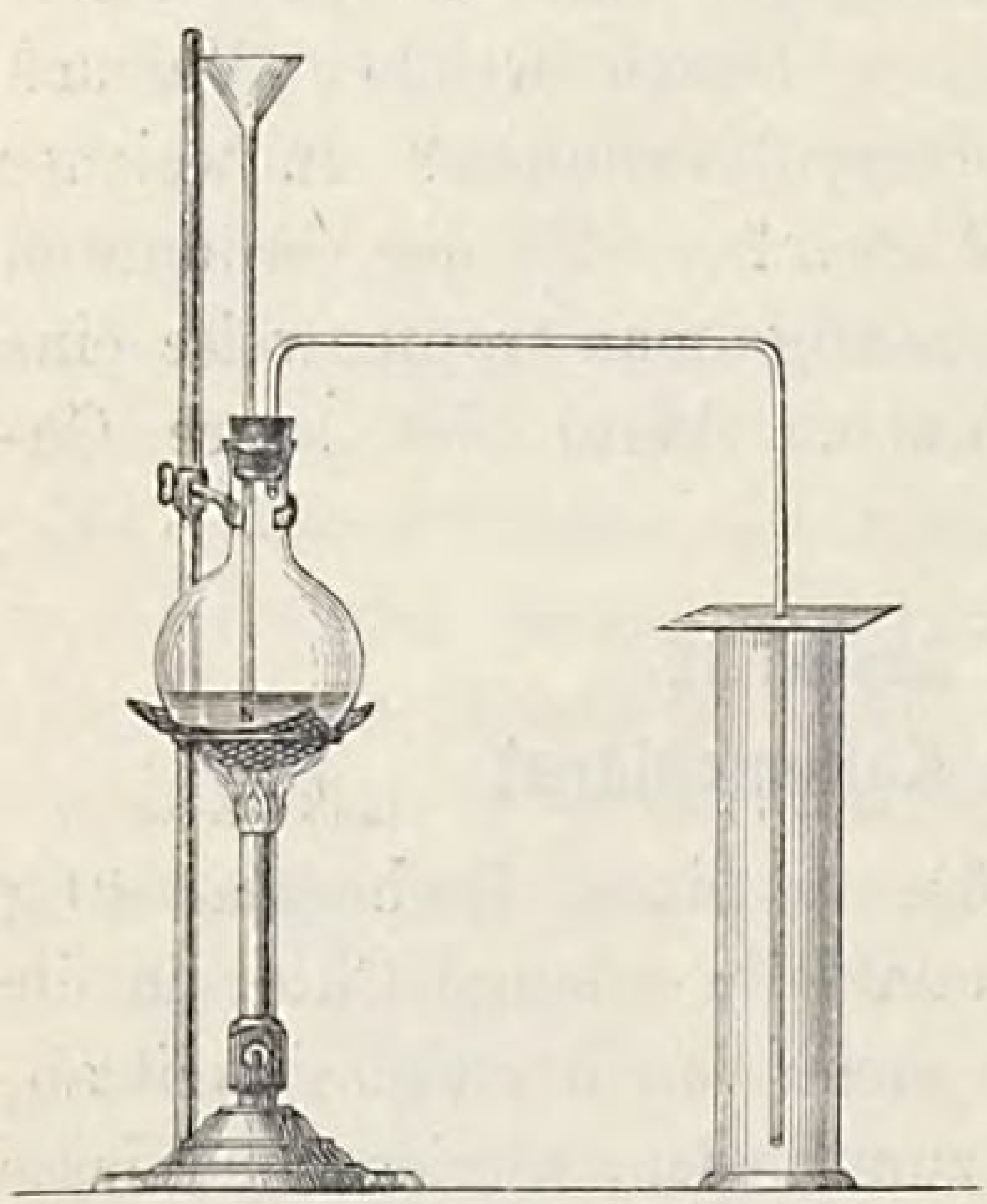
Versuche zu Kapitel IX.

Chlorsäure und Kaliumchlorat.

Versuch 75. — Man löse in einem Becherglas 40 g Aetzkali in 100 ccm Wasser und leite solange Chlor in die Lösung ein, bis dasselbe nicht mehr von der Flüssigkeit absorbiert wird. Man erwärme zum Sieden, filtriere und lasse erkalten. Es krystallisiert Kaliumchlorat vermischt mit etwas Kaliumchlorid aus. Man krystallisiere aus wenig Wasser um, filtriere die Krystalle ab und trockne sie. Woraus kann man schliessen, dass die Substanz Kaliumchlorat ist? Gibt sie Sauerstoff ab, wenn sie erhitzt wird? Einen *kleinen* Krystall der Substanz übergiesse man in einem trockenen Probierglas mit 2 bis 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Dasselbe thue man mit etwas käuflichem Kaliumchlorat. Man halte die Mündung des Probierglases vom Gesicht abgewendet. Was bemerkt man in beiden Fällen? — Die Lösung, aus welcher sich die Kaliumchloratkrystalle ausgeschieden haben, dampfe man ein und lasse erkalten. Es scheiden sich noch-

mals Krystalle aus. Man nehme dieselben aus der Lösung und krystallisiere sie um. Gibt diese Substanz Sauerstoff ab, wenn sie erhitzt wird? Entwickelt sie ein Gas, wenn sie mit Schwefelsäure behandelt wird? Ist dies Gas gefärbt? Ist es Chlorwasserstoff? Warum? Wenn es Chlorwasserstoff ist, was ist dann die feste Substanz, aus welcher es entstanden ist? Und was bleibt im Probierglas zurück?

Fig. 46.



Versuch 76. — Man mische 10 g frischen gebrannten Kalk mit 20 ccm Wasser. Wenn der Kalk gelöscht ist, leite man so lange Chlor ein, bis kein Gas mehr absorbiert wird. Man bringe das entstandene Pulver in eine Flasche (Fig. 46) und giesse langsam durch das Trichterrohr ein Gemisch von gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser in die Flasche. Das entweichende Gas sammle man durch Verdrängen der Luft. Wie lässt sich zeigen, dass das Gas Chlor ist.

Ueberchlorsäure.

Versuch 77. — Man bereite in folgender Weise Kaliumperchlorat. Man erwärme gelinde 50 bis 100 g Kaliumchlorat, bis die anfangs flüssige, dann zähe Masse ohne Steigerung der Temperatur kein Gas mehr abgibt. Man lasse die Masse erkalten und behandle sie mit kaltem Wasser. Dasselbe löst das Kaliumchlorid, während das Kaliumchlorat ungelöst bleibt, welches dann aus heissem Wasser krystallisiert werden kann. Nachdem man das krystallisierte Salz getrocknet hat, zersetze man es in folgender Weise durch Schwe-

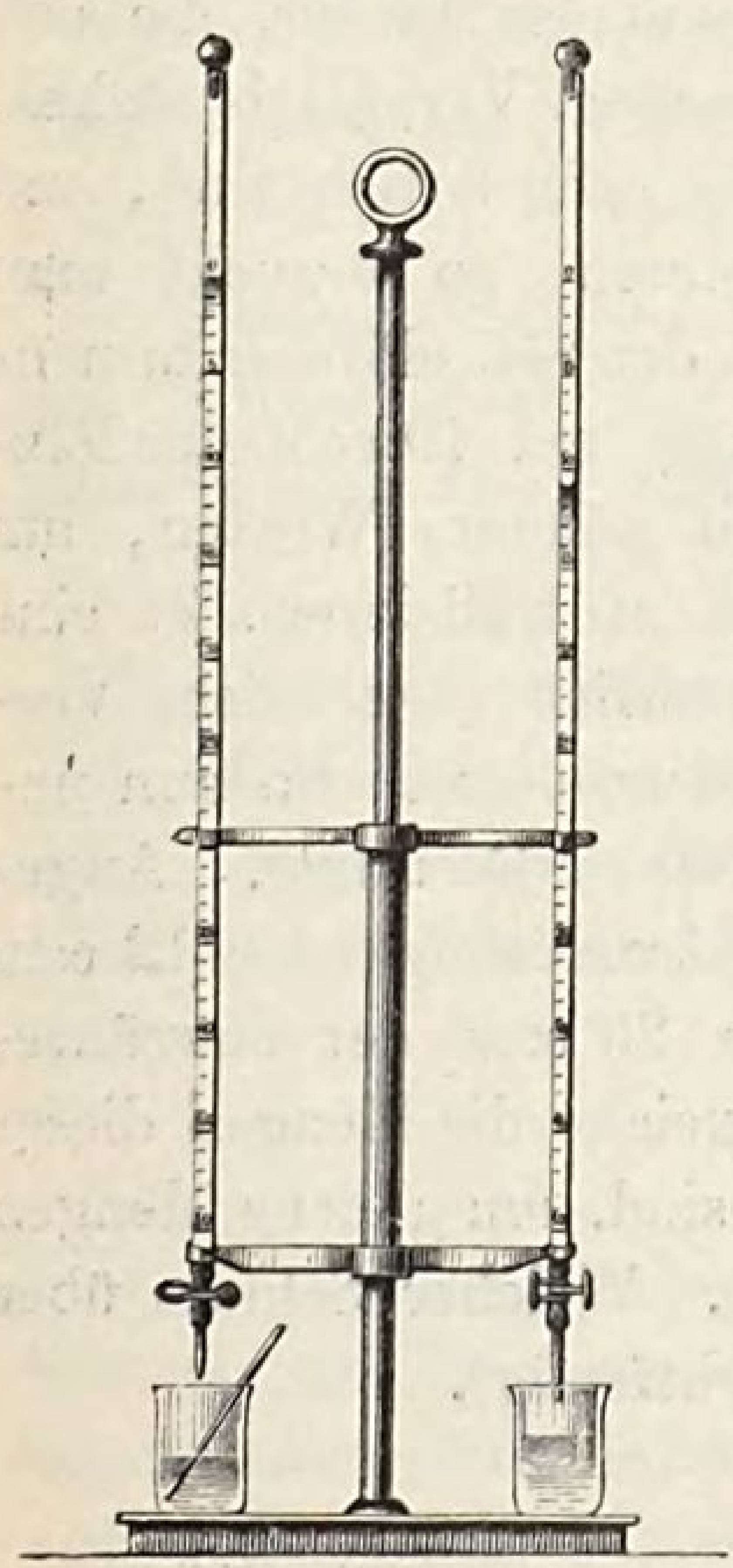
felsäure. Das fein gepulverte Salz (10 Teile) wird in einer Retorte mit 20 Teilen reiner Schwefelsäure behandelt, die keine Salpetersäure enthält und mit $^1/_{10}$ ihres Volums Wasser verdünnt worden ist. Die Retorte wird mit einer Vorlage verbunden, die gut abgekühlt werden kann. Das Gemisch wird erwärmt, und wenn die Ueberchlorsäure anfängt überzugehen, so wird die Wärme so reguliert, dass die Temperatur nicht über 140° steigt. Wenn das Gemisch farblos geworden ist, so ist die Operation beendet.

Versuche zu Kapitel X.

Neutralisation von Säuren und Basen; Bildung von Salzen.

Versuch 78. — Man bereite verdünnte Lösungen von Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure (1 Teil verdünnte Säure, wie sie im Laboratorium gebraucht wird, auf 50 Teile Wasser), sowie von Aetznatron und Aetzkali (ungefähr 1 g auf 200 ccm Wasser). Man messe von jeder der drei Säurelösungen ungefähr 20 ccm ab und setze einige Tropfen blauer Lackmuslösung zu. Man füge nach und nach zu jeder der drei abgemessenen Säuremengen soviel verdünnte Aetznatronlösung hinzu, als eben hinreichend ist, um die rote Farbe in blau zu verwandeln. Solange die Lösung rot ist, ist sie sauer. Wenn sie blau wird, ist sie alkalisch. In dem Augenblick, in welchem die Farbveränderung eintritt, ist sie neutral. Die Operation wird am besten vermittelst einer Bürette ausgeführt, d. h.

Fig. 47.



vermittelst einer graduierten Glasröhre, die mit einer Oeffnung versehen ist, aus welcher man geringe Mengen ausfliessen lassen kann. Eine zweckmässige Form derselben ist in Fig. 47 abgebildet. Der Ausfluss der Flüssigkeit wird vermittelst eines kleinen Quetschhahns reguliert. Nach einiger Uebung wird es leicht gelingen, den Augenblick der Farbveränderung genau zu bestimmen. Sollte zuviel Alkali hinzugeflossen sein, so füge man aus einer anderen Bürette eine abgemessene geringe Menge der Säure hinzu. Wenn man durch einen Versuch die Menge der Alkalilösung ermittelt hat, welche erforderlich ist, um die rote Farbe einer bestimmten Menge der Säurelösung in blau zu verwandeln, wiederhole man den Versuch mit einer anderen Menge der Säure. Wenn man die Ergebnisse einiger Versuche mit derselben Säure und demselben Alkali vergleicht, so wird man finden, dass die Mengen der Säure und des Alkalis, die sich jedesmal neutralisieren, stets in demselben Verhältnis stehen. Wenn z. B. 15 ccm der Alkalilösung erforderlich sind, um 20 ccm der Säurelösung zu neutralisieren, so braucht man 18 ccm der Alkalilösung, um 24 ccm der Säurelösung zu neutralisieren, 30 ccm der ersteren Lösung, um 40 ccm der letzteren Lösung zu neutralisieren. Mit anderen Worten, um eine gegebene Menge einer Säure zu neutralisieren, ist eine bestimmte Menge eines Alkalis erforderlich. Aehnliche Versuche führe man mit den anderen Säuren aus. Sodann untersuche man eingehend die numerischen Resultate. Angenommen, es seien 15 ccm der Aetznatronlösung oder 12 ccm der Aetzkalilösung erforderlich, um 20 ccm der Salzsäurelösung zu neutralisieren. Man vergleiche die Mengen dieser Alkalilösungen, welche erforderlich sind, um gleiche Mengen der anderen Säuren zu neutralisieren. Welcher Schluss über den Neutralisationsvorgang ist gerechtfertigt.

Untersuchung der entstandenen Produkte.

Versuch 79. — Man löse ungefähr 10 g Aetznatron in 100 ccm Wasser. Man setze langsam Salzsäure zu und prüfe von Zeit zu Zeit die Lösung mit einem Stück blauem Lackmuspapier. Solange die Lösung alkalisch ist, bewirkt sie keine Veränderung der Farbe des Papiers. Sobald aber der Neutralisationspunkt überschritten ist, verwandelt sich die Farbe des Papiers in rot. Wenn sie genau neutral ist, so verwandelt sie weder die blaue Farbe in rot, noch die rote Farbe in blau. Wenn dieser Punkt erreicht ist, dampfe man auf dem Wasserbad zur Trockne ein und untersuche den Rückstand. Man prüfe den Geschmack der Substanz. Hat sie einen sauren Geschmack? Erinnert sie an eine bekannte Substanz? Wenn sie Natriumchlorid ist, welches Verhalten gegen Schwefelsäure muss sie zeigen? Zeigt sie dieses Verhalten? Es lassen sich hinreichende Beweise dafür anführen, dass die Substanz Natriumchlorid ist. Sie ist keine Säure und kein Alkali, sie ist neutral.

Versuch 80. — Einen ähnlichen Versuch führe man mit Salpetersäure und Aetznatron aus. Wodurch unterscheidet sich das Produkt von Aetznatron?

Versuch 81. — Man führe ähnliche Versuche aus mit verdünnter Schwefelsäure und Aetznatron, mit Schwefelsäure und Aetzkali, mit Salpetersäure und Aetzkali, mit Salzsäure und Aetzkali. Man trockne und untersuche die Produkte. Was man bei dieser Untersuchung nicht braucht, bewahre man auf.

Zu Kapitel XI.

Es ist zu empfehlen, eine grosse Tafel des natürlichen Systems der Elemente an einer in die Augen fallenden Stelle im Laboratorium aufzuhängen. Auch ist es zweckmässig, eine solche Tafel auf einem um seine Axe drehbaren Cylinder

aufgeklebt zu haben, damit sich die Kontinuität des Systems dem Gedächtnis einprägt.

Versuche zu Kapitel XII.

Darstellung von Brom.

Versuch 82. — Man mische 3.5 g Kaliumbromid und 7 g Mangandioxyd mit einander. Man bringe das Gemisch in eine 500 ccm-Flasche und verbinde dieselbe mit einem Kondensator (s. Fig. 39). Man übergiesse den Inhalt der Flasche mit einem erkalteten Gemisch von 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 90 ccm Wasser. Dann erwärme man gelinde. Brom entwickelt sich in Form von Dampf, der sich in der Vorlage verdichtet. Der Versuch muss unter einem guten Abzugskanal ausgeführt werden.

Bromwasserstoff.

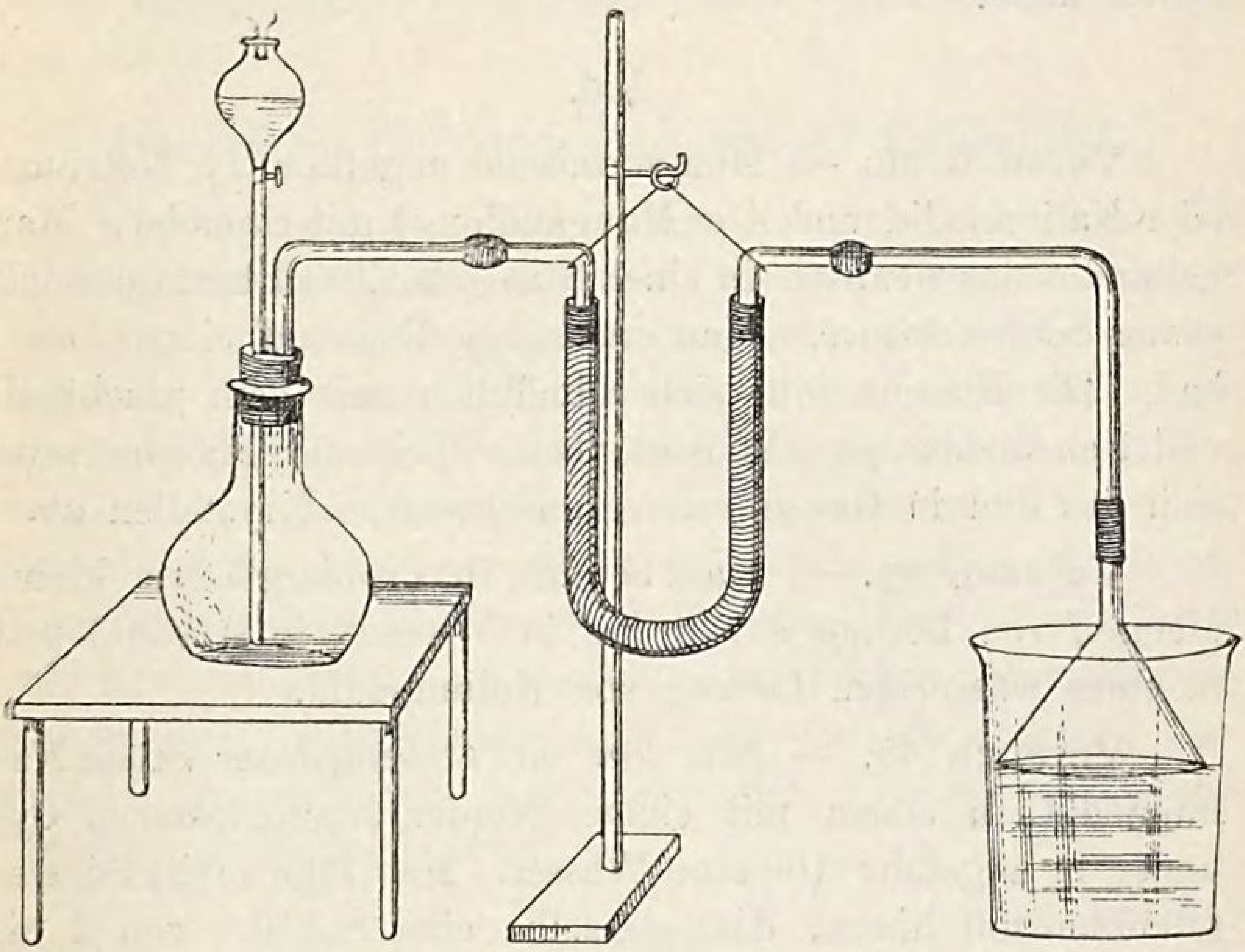
Versuch 83. — In eine kleine Abdampfschale von Porzellan bringe man einige Krystalle von Kaliumbromid und übergiesse sie mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Man beobachtet die weissen Nebel des Bromwasserstoffs und den rötlichbraunen Dampf des Broms. Man behandle in derselben Weise einige Krystalle von Kalium- oder Natriumchlorid. Welcher Unterschied ist zwischen beiden Fällen zu bemerken?

Die Darstellung des Bromwasserstoffs lässt sich im Auditorium in folgender Weise zeigen.

Versuch 84. — Man setze den in Fig. 48 abgebildeten Apparat zusammen. In die Flasche bringe man 1 Teil roten Phosphor und 2 Teile Wasser. Aus dem mit einem Glashahn versehenen Trichterrohr lasse man langsam 10 Teile Brom in die Flasche tropfen. Das Gas leite man durch ein U-Rohr, welches roten Phosphor enthält, um dem Bromwasserstoff die Bromdämpfe, welche mit demselben über-

gehen, zu entziehen. Man leite etwas Gas in Wasser ein und untersuche die Lösung. Wie verhält sich das Gas, wenn

Fig. 48.



es in die Luft tritt? Man fülle einen Cylinder mit dem Gas in derselben Weise, wie es mit Chlorwasserstoff geschah, und fülle einen anderen Cylinder mit Chlor. Man stelle sie mit Glasplatten bedeckt mit den Mündungen auf einander und entferne dann die Glasplatten. Welche Veränderung beobachtet man und worauf beruht sie?

Versuch 85. — Eine verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd versetze man mit Bromwasser, welches man bereitet, indem man etwas flüssiges Brom in einer Flasche mit Wasser schüttelt. Welche Veränderung findet statt? Man setze Schwefelsäure zu, bis die Flüssigkeit eine saure Reaktion zeigt. Was findet statt? Es finden hier genau dieselben Vorgänge statt, welche bei der Anwendung von Chlor

anstatt des Broms stattfinden würden. Man schüttele eine Lösung, die etwas freies Brom enthält, mit Aether, mit Chloroform, mit Schwefelkohlenstoff. Welche Veränderungen beobachtet man?

Jod.

Versuch 86. — Man vermische ungefähr 2 g Natrium- oder Kaliumjodid und 4 g Mangandioxyd mit einander. Man behandle das Gemisch in einer Ein- oder Zweiliterflasche mit etwas Schwefelsäure. Man erwärme gelinde auf einem Sandbad. Die Flasche füllt sich allmählich mit dem prachtvoll violetten Joddampf. In dem oberen Teil der Flasche setzt sich das Jod in Gestalt von grauschwarzen Krystallen ab.

Versuch 87. — Man bereite in Probiergläsern kleine Mengen von Lösungen von Jod in Wasser, in Alkohol und in einer wässerigen Lösung von Kaliumjodid.

Versuch 88. — Man löse ein erbsengrosses Stück Kaliumjodid in einem mit einem Stopfen verschlossenen Cylinder in ungefähr 100 ccm Wasser. Man füge soviel Schwefelkohlenstoff hinzu, dass derselbe eine Schicht von 2 bis 3 ccm bildet. Man schüttele die beiden Flüssigkeiten durch einander. Wird der Schwefelkohlenstoff gefärbt? Man setze einen Tropfen Chlorwasser hinzu und schüttele wieder. Was beobachtet man und wie ist die Erscheinung zu erklären? Man wiederhole den Versuch mit Chloroform statt Schwefelkohlenstoff.

Entdeckung des Jods durch Stärkekleister.

Versuch 89. — Man bereite Stärkekleister, indem man etwas Stärke in einer Porzellanschale mit kaltem Wasser zu einem Teig zusammenreibt und dann mit 200 bis 300 ccm kochenden Wassers übergiesst. Nach dem Erkalten setze man etwas von diesem Kleister zu einer wässerigen Jodlösung. Die Lösung nimmt eine dunkelblaue Farbe an. Dann setze

man etwas Stärkekleister zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Kaliumjodid. Findet eine Veränderung statt? Man setze einen oder zwei Tropfen Chlorwasser zu. Was findet statt? Bringt nicht Chlorwasser allein diese Wirkung hervor?

Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumjodid.

Versuch 90. — Man bringe in ein Probierglas ein erbsengrosses Stück Kaliumjodid, füge *einen* Tropfen Wasser und drei bis vier Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu. Das Salz wird braun. Man erwärme gelinde. Es entweicht ein violetter Dampf und mit demselben ein Gas, dessen Geruch an den der faulen Eier erinnert. Zugleich beschlägt sich das Glas über der Säure mit einer gelben Substanz. Man setze weitere fünf bis sechs Tropfen Säure zu und fahre mit Erwärmen fort. Der anfangs bemerkbare unangenehme Geruch verschwindet nach und nach und ein anderer, stechender Geruch macht sich bemerklich. Es ist der Geruch des Schwefeldioxyds, SO_2.

Jodsäure.

Versuch 91. — In ein Probierglas, welches Jod in Wasser suspendiert enthält, leite man Chlor ein oder giesse Chlorwasser hinzu. Was wird aus dem Jod?

Versuch 92. — Man versetze eine verdünnte Lösung von Kaliumjodid mit Chlorwasser und beobachte die eintretenden Veränderungen.

Versuch 93. — Man löse Jod in Aetznatron und füge zu der Lösung eine Säure hinzu. Man erkläre die Veränderungen.

Fluorwasserstoff.

Versuch 94. — In einem Blei- oder Platingefäss übergiesse man 5 bis 6 g gepulverten Flussspat mit soviel kon-

zentrierter Schwefelsäure, dass ein dicker Brei entsteht. Man überziehe ein Stück Glas mit einer dünnen Schicht von Wachs oder Paraffin und kratze einige Buchstaben oder Figuren in dieselbe ein, so dass das Glas an diesen Stellen freigelegt wird. Man bedecke mit dieser Glasplatte das Gefäss, welches das Gemisch von Flussspat und Schwefelsäure enthält und lasse es einige Stunden stehen. Dann entferne man die Wachsschicht, und man wird finden, dass die eingekratzten Zeichen in das Glas eingeätzt sind.

Versuche zu Kapitel XIII.

Eigenschaften des Schwefels.

Versuch 95. — Man destilliere ungefähr 10 g Stangenschwefel aus einer gewöhnlichen Glasretorte. Welche Veränderungen erleidet der Schwefel? Den durch Verdichtung des Dampfes entstehenden flüssigen Schwefel lasse man in ein Becherglas mit kaltem Wasser fliessen.

Versuch 96. — Man behandle etwas gepulverten Stangenschwefel mit Schwefelkohlenstoff und filtriere. Löst er sich vollständig auf? Man wiederhole den Versuch mit Schwefelblumen. Lösen sich diese vollständig auf? Man giesse die Lösungen zusammen und lasse sie verdunsten. Man untersuche die entstandenen Krystalle und vergleiche sie mit natürlichen Schwefelkrystallen. Man untersuche, ob sich einer von den Krystallen vollständig in Schwefelkohlenstoff löst.

Versuch 97. — Man schmelze in einem hessischen Tiegel ungefähr 25 g Stangenschwefel. Man lasse ihn langsam erkalten, und wenn sich auf der Oberfläche eine dünne Kruste gebildet hat, mache man ein Loch in dieselbe und giesse den flüssigen Schwefel aus. Was bleibt zurück? Man vergleiche die gebildeten Krystalle mit den im letzten Versuch gebildeten. — Man stelle den Tiegel beiseite und untersuche die Krystalle nach einigen Tagen nochmals. Welche Veränderung ist eingetreten?

Versuch 98. — Man versetze eine Lösung von Natriumthiosulfat mit Salzsäure. Was findet statt?

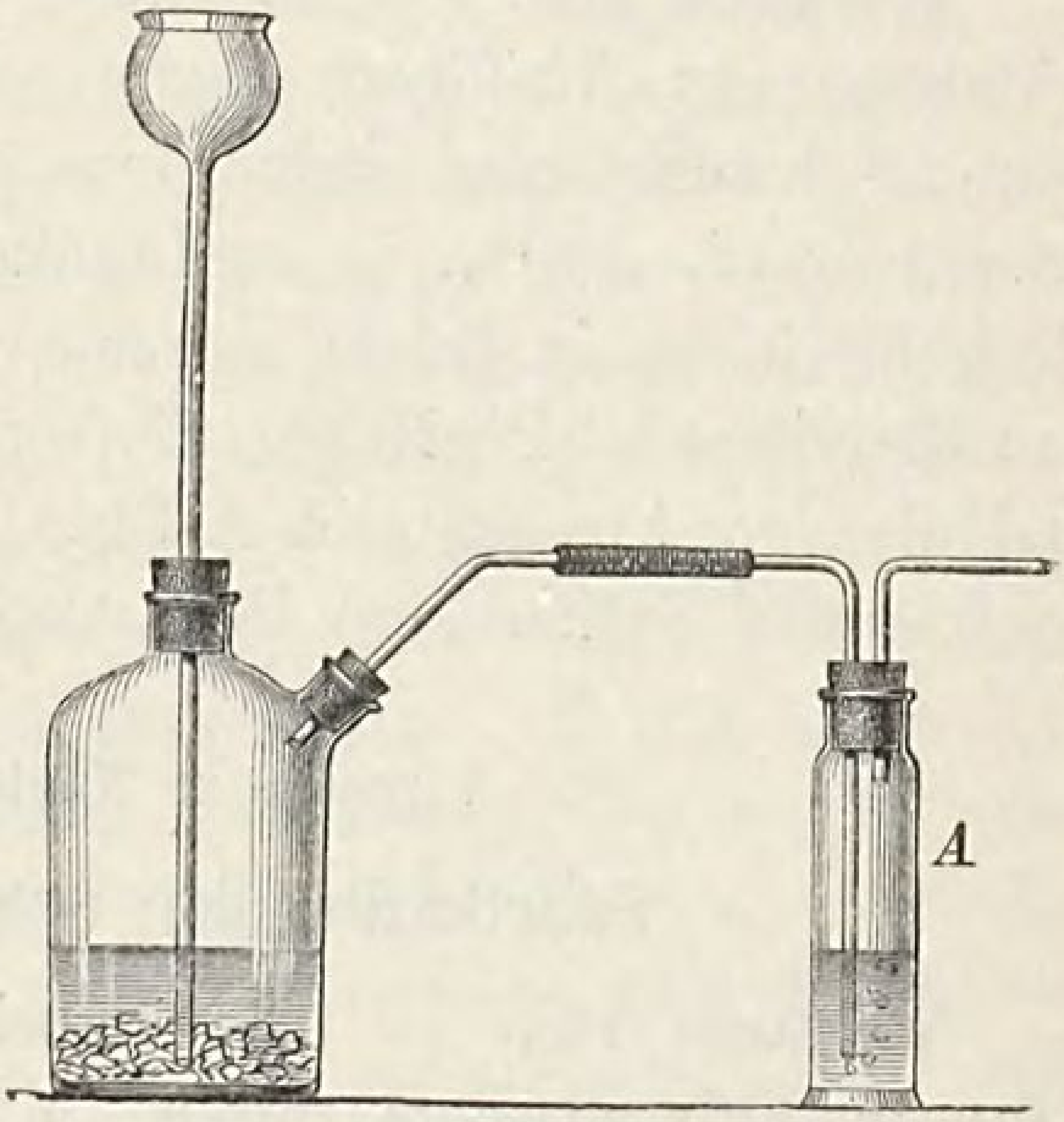
Versuch 99. — In einem weiten Probierglas erhitze man etwas Schwefel zum Sieden. Man führe kleine Stückchen Kupferfolie oder Kupferblech in den Schwefeldampf ein, oder man halte ein schmales Stück Kupferblech so, dass es mit dem Ende in den siedenden Schwefel eintaucht.

Versuch 100. — Man löse etwas Schwefel in einer konzentrierten Lösung von Aetznatron. In welcher Form ist der Schwefel in der Lösung enthalten?

Schwefelwasserstoff.

Versuch 101. — Man setze den in Fig. 49 abgebildeten Apparat zusammen. Man bringe in die Flasche eine kleine Hand voll Eisensulfid, FeS, und übergiesse dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure. Das entweichende Gas lasse man durch die Waschflasche, welche etwas Wasser enthält, streichen und leite etwas von demselben in Wasser ein. [Woraus lässt sich schliessen, dass sich das Gas löst?] Man fülle einen Cylinder mit dem Gas durch Verdrängen der Luft. Das spezifische Gewicht des Gases ist 1.178. Man entzünde das in dem Cylinder enthaltene Gas. In diesem Falle hat die Luft keinen freien Zutritt zu dem Gas und die Verbrennung ist nicht vollständig. Der Wasserstoff verbrennt zu Wasser, während sich ein Teil des Schwefels an der Innenwand des Cylinders

Fig. 49.



absetzt. Wenn die Luft freien Zutritt hat, so verbrennt der Schwefel zu Schwefeldioxyd und der Wasserstoff zu Wasser.

Man bereite in der gewöhnlichen Weise eine Lösung des Gases in Wasser. Einen Teil derselben stelle man in einer Flasche beiseite und untersuche ihn nach einigen Tagen wieder. Einen anderen Teil koche man einige Zeit in einem Probierglas und beobachte die Veränderungen. Man leite etwas von dem Gas durch konzentrierte Schwefelsäure, die in einem Probierglas enthalten ist, und beobachte die Veränderungen. Man befeuchte Papierstreifen mit Lösungen von Bleinitrat, Kupfersulfat, Stannochlorid, Antimonchlorid und Merkurichlorid und setze diese Papierstreifen der Reihe nach der Einwirkung des Gases aus. Welche Veränderungen finden statt? Man wiederhole Versuch 90 und beobachte, ob eins der entweichenden Gase ähnliche Veränderungen bewirkt.

Versuch 102. — Man leite Schwefelwasserstoff durch Lösungen von *Bleinitrat*, *Kadmiumnitrat* und *Arsenik*. Die letzteren bereitet man, indem man etwas weissen Arsenik oder Arsentrioxyd, As_2O_3, in verdünnter Salzsäure löst. Welcher Vorgang findet in jedem einzelnen Falle statt? Die Formel von Bleinitrat ist $Pb(NO_3)_2$, die von Kadmiumnitrat $Cd(NO_3)_2$ und die von Arsenchlorid $AsCl_3$. Die Formeln für die entsprechenden Sulfide sind PbS, CdS und As_2S_3.

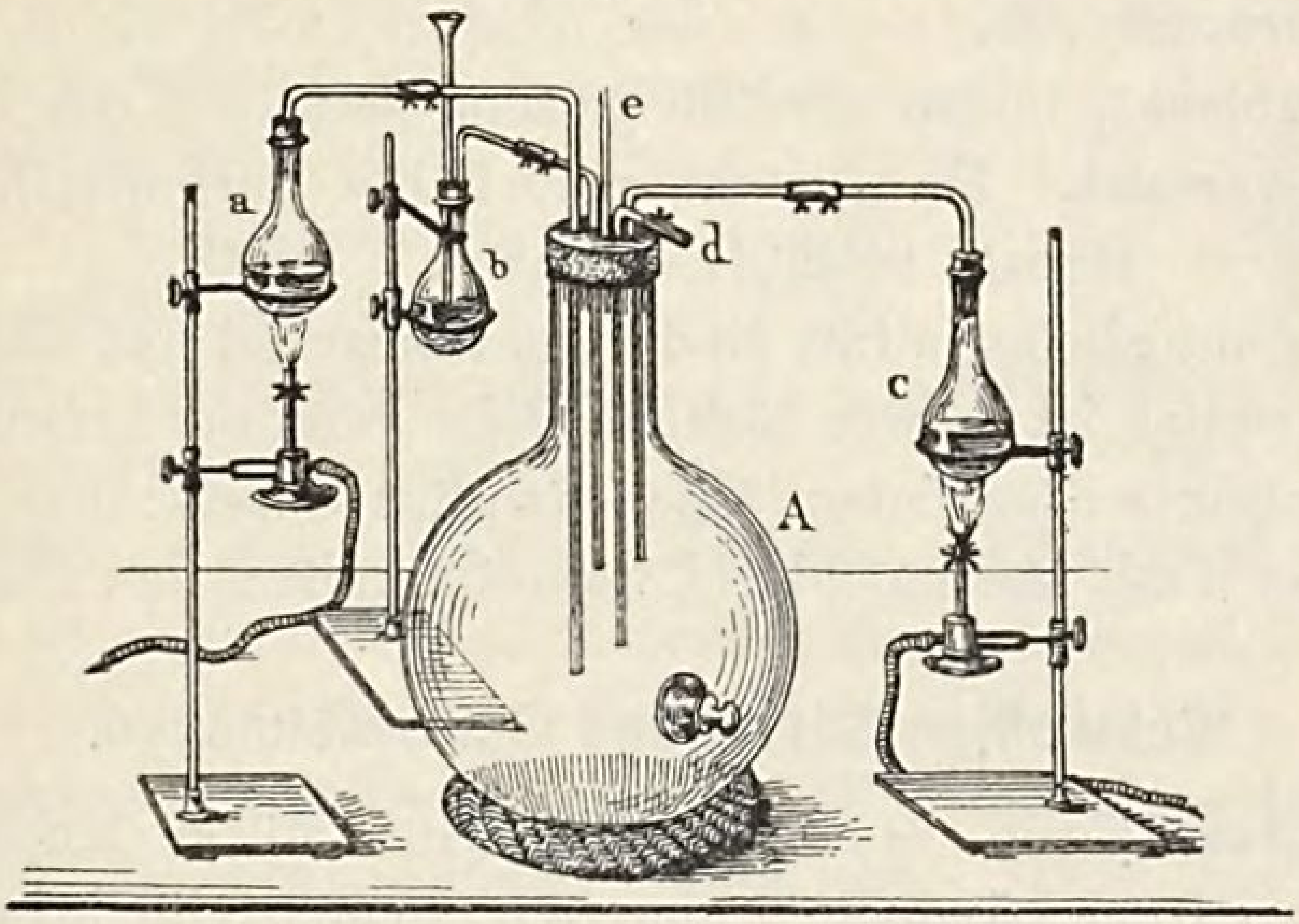
Versuche zu Kapitel XIV.

Fabrikation der Schwefelsäure.

Versuch 103. — Die Fabrikation der Schwefelsäure kann im Laboratorium durch in Fig. 50 abgebildeten Apparat veranschaulicht werden. Derselbe besteht aus einem grossen Glasballon, der durch einen fünfmal durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Der Ballon ist durch Röhren mit drei kleinen Flaschen verbunden. Eine derselben, a, enthält Wasser und dient zur Erzeugung eines Dampfstromes; eine

andere, c, enthält Kupferdrehspäne und konzentrierte Schwefelsäure zur Entwickelung von Schwefeldioxyd; die dritte, b,

Fig. 50.



enthält Kupferdrehspäne und verdünnte Salpetersäure und dient zur Entwickelung von Stickstoffoxyden, namentlich NO. Wenn das Stickstoffoxyd mit der Luft in Berührung kommt, so verwandelt es sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Stickstofftrioxyd und Stickstoffperoxyd, und wenn man Wasserdampf und Schwefeldioxyd in die Flasche eintreten lässt, so finden in derselben die verschiedenen Prozesse statt, aus denen sich die Schwefelsäurefabrikation zusammensetzt. Durch einen Blasebalg wird bei d Luft eingeblasen. Wenn keine Luft eingeblasen wird, so werden die Gase infolge der vollständigen Reduktion der Stickstoffoxyde zu NO farblos. Lässt man keinen Wasserdampf eintreten, so bedecken sich die Wände des Gefässes mit Krystallen von Nitrosylschwefelsäure. Diese wird jedoch durch einen Ueberschuss von Wasserdampf zersetzt.

Versuch 104. — In ein Gefäss, welches gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure enthält, bringe man kleine Stückchen Holz, Papier und andere organische Substanzen, und beobachte die eintretenden Veränderungen. Die verkohlende

Wirkung der Schwefelsäure wird namentlich gut veranschaulicht, wenn man eine konzentrierte Zuckerlösung mit der Säure versetzt und umrührt.

Versuch 105. — In der Analyse wird die Schwefelsäure entdeckt, indem man die Lösung derselben mit Bariumchlorid versetzt. Es entsteht unlösliches Bariumsulfat:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl.$$

Andere unlösliche Sulfate sind Strontiumsulfat und Bleisulfat. Calciumsulfat ist schwer löslich. Eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat versetze man in Probiergläsern mit Bariumchlorid, Strontiumnitrat und Bleinitrat.

Schweflige Säure und Schwefeldioxyd.

Versuch 106. — Acht bis zehn Stücke Kupferblech von 3 bis 5 cm Länge und ungefähr 1 cm Breite bringe man in eine 500 ccm-Flasche und übergiesse sie mit 15 bis 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Wenn man erwärmt, so entweicht Schwefeldioxyd. Sobald die Gasentwickelung beginnt, verkleinere man die Flamme und erhalte sie auf einer solchen Höhe, dass die Gasentwickelung regelmässig und nicht zu heftig stattfindet. Man leite das Gas in eine Flasche, welche Wasser enthält. Die Lösung in Wasser wird schweflige Säure genannt.

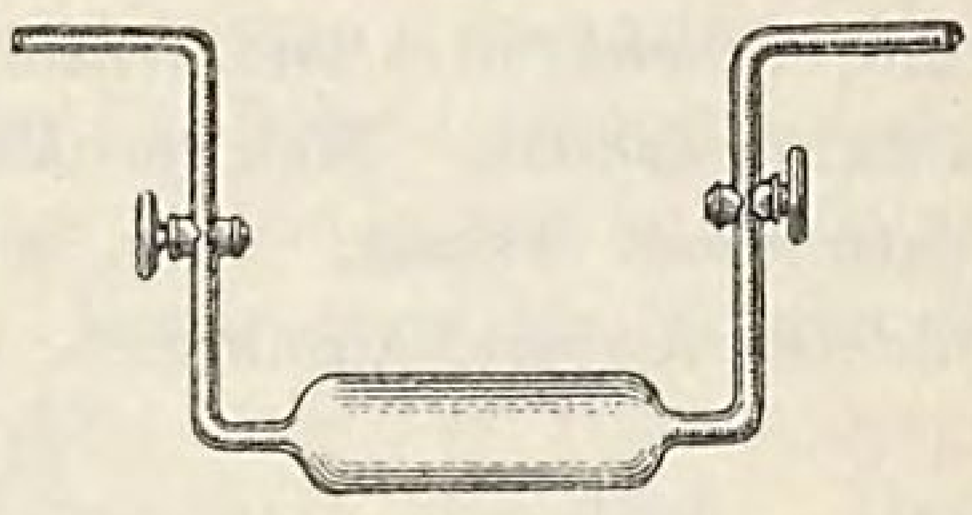
Versuch 107. — In eine mässig verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd leite man Schwefeldioxyd bis zur Sättigung ein. Was enthält dann die Lösung? Eine kleine Menge derselben versetze man mit Salzsäure. Was findet statt?

Versuch 108. — Man beobachte, welcher Vorgang stattfindet, wenn man konzentrierte Schwefelsäure mit Holzkohle oder mit Schwefel erhitzt.

Versuch 109. — Man fülle einen Cylinder durch Verdrängung der Luft mit dem durch Vers. 106 entwickelten Gas. Ist es brennbar oder unterhält es die Verbrennung?

Versuch 110. — Man lasse das Gas durch ein gebogenes Glasrohr strömen, welches mit einer Kältemischung von Salz und Eis umgeben ist. Zur Ausführung dieses Versuches werden Glasröhren mit Glashähnen angefertigt. Dieselben haben gewöhnlich die in Fig. 51 abgebildete Form. Wenn das Rohr aus der Kältemischung herausgenommen wird, so verwandelt sich die Flüssigkeit, wenn das Rohr offen ist, sehr schnell in Gas.

Fig. 51.



Versuch 111. — Man verbrenne etwas Schwefel in einem Porzellantiegel unter einer Glasglocke. Ueber den Tiegel lege man auf einen Dreifuss einige Blumen. Dieselben werden durch das Schwefeldioxyd gebleicht.

Schweflige Säure ist ein Reduktionsmittel.

Versuch 112. — Zu einer verdünnten Lösung von Kaliumjodid in einem Probierglas füge man nach und nach solange Chlorwasser, bis die Lösung klar und farblos wird. Dann füge man eine Lösung von schwefliger Säure hinzu. Zuerst wird Jod ausgeschieden. Dasselbe löst sich jedoch auf weiteren Zusatz von schwefliger Säure wieder auf. Man erkläre diese Veränderungen.

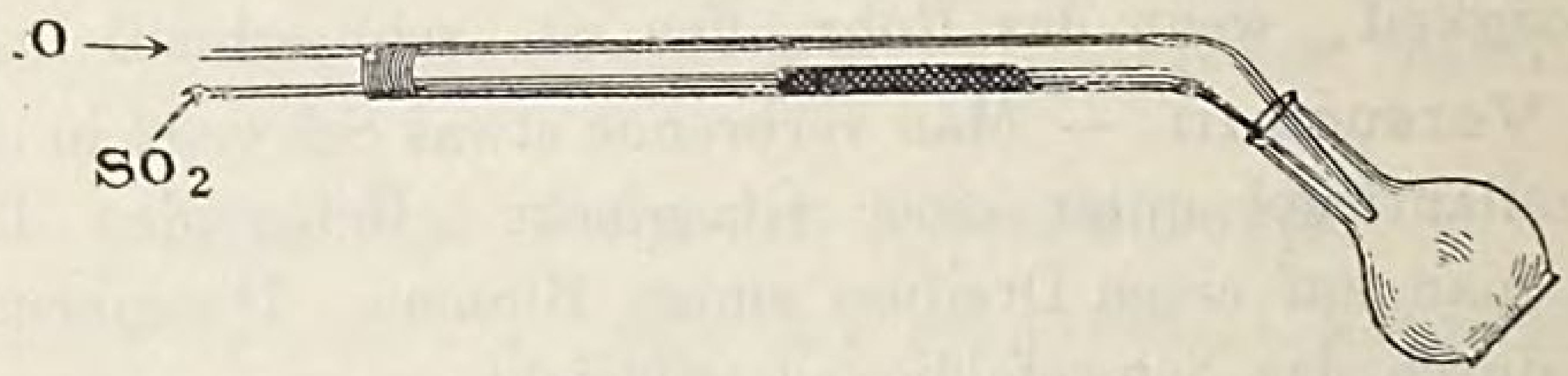
Schwefeltrioxyd.

Versuch 113. — Man erwärme etwas rauchende Schwefelsäure vorsichtig in einem Probierglas. Was findet statt? Man bringe 5 bis 10 ccm der Säure in eine kleine trockene und mit einem Glasstopfen versehene Retorte und verbinde dieselbe mit einer trockenen gläsernen Vorlage. Man erwärme die Retorte vorsichtig und halte die Vorlage kalt. Man nehme etwas von der weissen Substanz, die sich in der Vorlage ansammelt, mit einem Glasstab heraus und bringe sie

in Wasser. Man lege etwas von der Substanz auf ein Stück Holz und auf ein Stück Papier.

Versuch 114. — Man bereite fein verteiltes Platin, indem man etwas feinen Asbest mit einer Lösung von Platinchlorid befeuchtet und denselben in einem Porzellantiegel zur Rotglut erhitzt. Man erhält auf diese Weise sogenannten platinierten Asbest. Man setze dann den in Fig. 52 abgebildeten Apparat zusammen, vermittelst dessen Sauerstoff und

Fig. 52.



Schwefeldioxyd zusammen durch ein schwer schmelzbares Glasrohr durchgeleitet werden. Man lasse zuerst das Gasgemenge durch das leere Rohr strömen und erhitze dasselbe an einer Stelle vermittelst eines Brenners. Beobachtet man irgend etwas, was auf einen chemischen Vorgang schliessen lässt? Dann unterbreche man den Gasstrom, lasse das Rohr erkalten und bringe etwas platinierten Asbest in dasselbe. Man lasse die Gase über den erhitzten Asbest strömen. Was findet statt?

Versuche zu Kapitel XV.

Darstellung von Stickstoff.

Versuch 115. — Eine geräumige, mit einem Glasstopfen verschlossene Glasglocke setze man in eine pneumatische Wanne und sperre das Innere derselben durch eine mässig hohe Wasserschicht ab. In der Mitte eines flachen Korkes von etwa 8 cm Durchmesser befestige man einen kleinen Porzellantiegel und setze denselben auf das Wasser. In den Tiegel bringe man ein Stück Phosphor von der doppelten

Grösse einer Erbse, entzünde es und stülpe sofort die Glasglocke darüber. Anfangs wird etwas Luft aus der Glocke herausgetrieben. Die Verbrennung wird kurze Zeit fortdauern, dann schwächer werden und schliesslich aufhören. Nach dem Erkalten wird man bemerken, dass das Volum des Gases etwas weniger als vier Fünftel des ursprünglichen Volums ist, weil bei Beginn des Versuchs etwas Luft aus der Glocke ausgetrieben wurde. Bevor man den Stopfen der Glocke entfernt, sorge man dafür, dass das Wasser innerhalb ebenso hoch steht wie ausserhalb derselben. Dann tauche man in den Stickstoff einige brennende Körper, eine Kerze, ein Stück Schwefel, Phosphor, u. s. w. ein und beobachte die Wirkung.

Versuch 116. — Man setze eine lebende Maus in einer Falle unter eine mit Wasser abgesperrte Glasglocke. Wenn der Sauerstoff verbraucht ist, wird die Maus sterben. Wenn sie deutliche Zeichen des Unbehagens von sich gibt, kann sie wiederbelebt werden, indem man die Glocke entfernt und das Tier in frische Luft setzt.

Versuch 117. — Man lasse Luft durch ein Rohr über rotglühendes Kupfer strömen und untersuche das austretende Gas. Zeigt es das Verhalten von Stickstoff?

Versuch 118. — In eine geräumige Woulff'sche Flasche, die mit einem Sicherheitstrichterrohr und einem Gasleitungsrohr versehen ist, bringe man Kupferdrehspäne und giesse soviel konzentrierte Ammoniaklösung hinzu, dass die Kupferspäne nicht vollständig bedeckt sind. Man verschliesse das Gasleitungsrohr mit einem Quetschhahn und lasse das Gefäss stehen. Woraus lässt sich schliessen, dass ein chemischer Vorgang stattfindet? Nach einiger Zeit treibe man durch Eingiessen von Wasser durch den Trichter etwas Gas durch das Leitungsrohr aus und untersuche, ob es das Verhalten des Stickstoffs zeigt.

Analyse der Luft.

Versuch 119. — Man setze den in Fig. 25 abgebildeten Apparat zusammen, benutze aber ein in Kubikzentimeter eingeteiltes Rohr. Man bringe 60 bis 80 ccm Luft in das Rohr und bringe es in eine solche Stellung, dass das Wasser innerhalb und ausserhalb desselben gleich hoch steht. Man beobachte die Temperatur der Luft und den Barometerstand und reduziere das Volum auf 0^0 und 760 mm. Jetzt bringe man, wie bei Versuch 26, ein Stück Phosphor in das Rohr und lasse es 24 Stunden stehen. Man entferne den Phosphor, bringe das Rohr wieder in die richtige Stellung und führe die erforderlichen Korrektionen für die Temperatur, den Druck und die Tension des Wasserdampfes aus. Es wird sich zeigen, dass sich das Volum bedeutend vermindert hat, dass aber noch vier Fünftel des ursprünglichen Gasvolums vorhanden sind. Wenn der Versuch richtig ausgeführt wird, so verhält sich das Volum des übriggebliebenen Gases zu dem ursprünglichen Volum wie 79 zu 100. Es werden, mit anderen Worten, von je 100 ccm Luft 21 ccm von dem Phosphor absorbiert. Das absorbierte Gas ist Sauerstoff, identisch mit demjenigen, welchen man aus Quecksilberoxyd, Mangandioxyd und Kaliumchlorat erhält. Das übrigbleibende Gas hat mit dem Sauerstoff keine Aehnlichkeit. Man hebe das Rohr vorsichtig aus dem Wasser, indem man die Mündung mit dem Daumen verschliesst, um das Entweichen des Gases zu verhindern. Man halte es mit der Mündung nach oben und tauche ein brennendes Hölzchen ein. Unterhält es die Verbrennung? Ist es Sauerstoff?

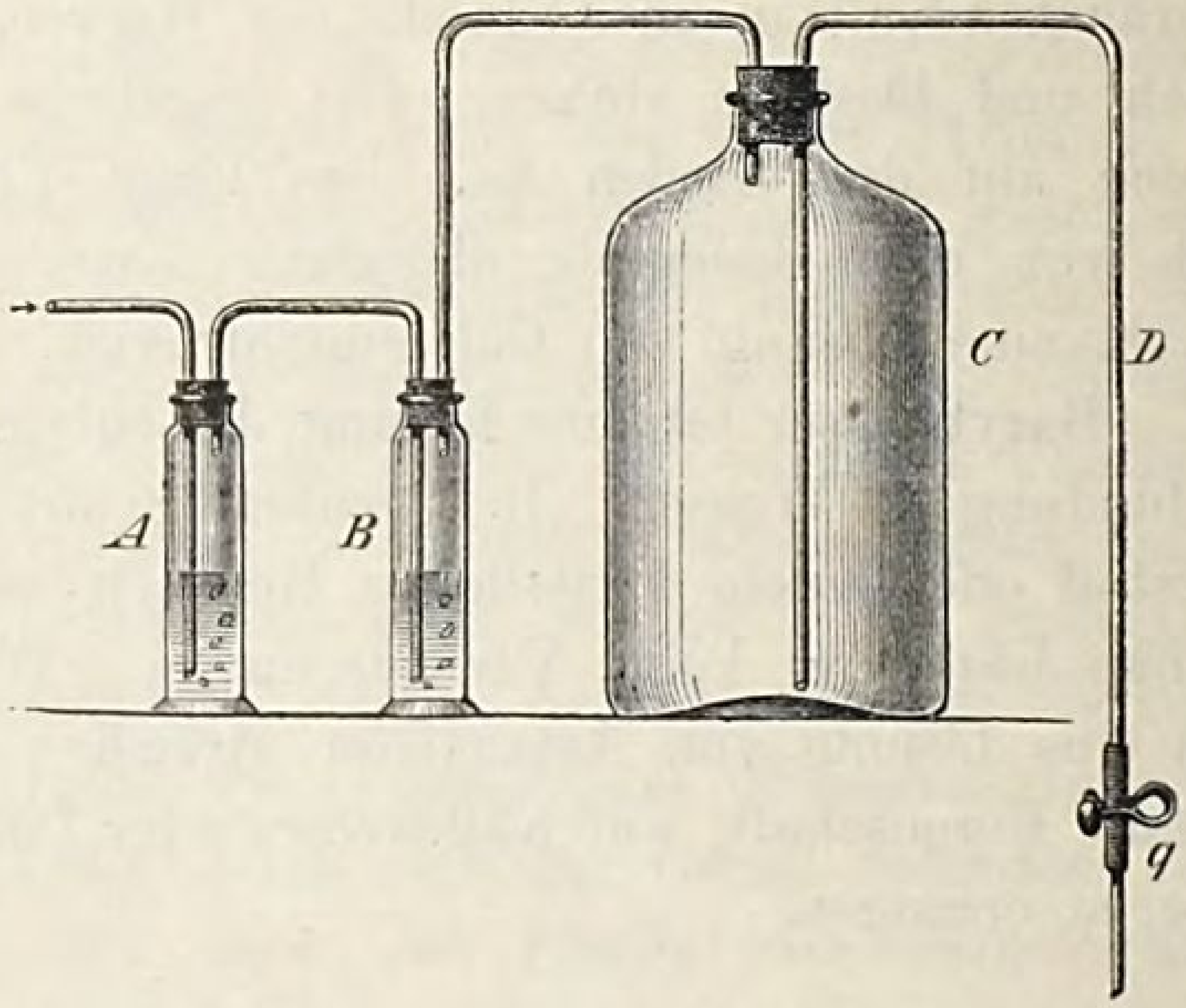
Versuch 120. — Man setze einige Stückchen Calciumchlorid auf einem Uhrglas der Luft aus. Es absorbiert aus der Luft Wasserdampf und wird nach und nach flüssig.

Versuch 121. — Man lasse etwas klares Kalkwasser an der Luft stehen. Es bedeckt sich alsbald mit einer weissen Kruste. Dieselbe Veränderung erleidet Barytwasser an der Luft. Um Kalkwasser zu bereiten, übergiesst man einige Stücke gebrannten Kalk in einer Flasche mit Wasser, schüttelt das Gemisch und lässt es stehen. Die ungelöste Substanz sammelt sich auf dem Boden an. Die klare Flüssigkeit, welche sich von dem Bodensatz abgiessen lässt, ist Kalkwasser, d. h. eine Lösung von Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, in Wasser. Barytwasser ist eine Lösung der entsprechenden Bariumverbindung in Wasser. In Berührung mit Stickstoff oder Sauerstoff oder einem künstlichen Gemisch beider Gase erleiden diese Lösungen keine Veränderungen. Wenn man Luft durch eine Lösung von Aetznatron streichen lässt, so verliert sie die Eigenschaft, auf Kalkwasser oder Barytwasser eine Kruste zu erzeugen.

Versuch 122. — Man setze den in Fig. 53 abgebildeten Apparat zusammen. Die Waschcylinder A und B sind zur Hälfte mit Aetznatronlösung gefüllt. Die Flasche C ist mit Wasser gefüllt. Das Rohr D, welches mit Wasser gefüllt und mit einem Quetschhahn versehen sein muss, wirkt als Heber. Man öffne den Quetschhahn und lasse das Wasser langsam aus der Flasche ausfliessen. Durch das ausfliessende Wasser wird Luft durch die Aetznatronlösung in den Waschcylindern gesogen. Wenn die Flasche mit Luft gefüllt ist, fülle man sie wieder bis auf ungefähr ein Viertel mit Wasser und sauge dasselbe in der angegebenen Weise ab. Dann entferne man den Stopfen von der Flasche, giesse 20 bis 30 ccm Kalkwasser hinein und verschliesse sie mit einem Kork. Es wird sich auf dem Wasser gar keine oder eine kaum bemerkbare Kruste bilden. Es ist also unter gewöhnlichen Umständen in der Luft etwas vorhanden, was auf Kalkwasser eine Kruste erzeugt und was sich der Luft

durch Aetznatron entziehen lässt. Eine gründliche Untersuchung hat gelehrt, dass es *Kohlendioxyd*, gewöhnlich gas-

Fig. 53.



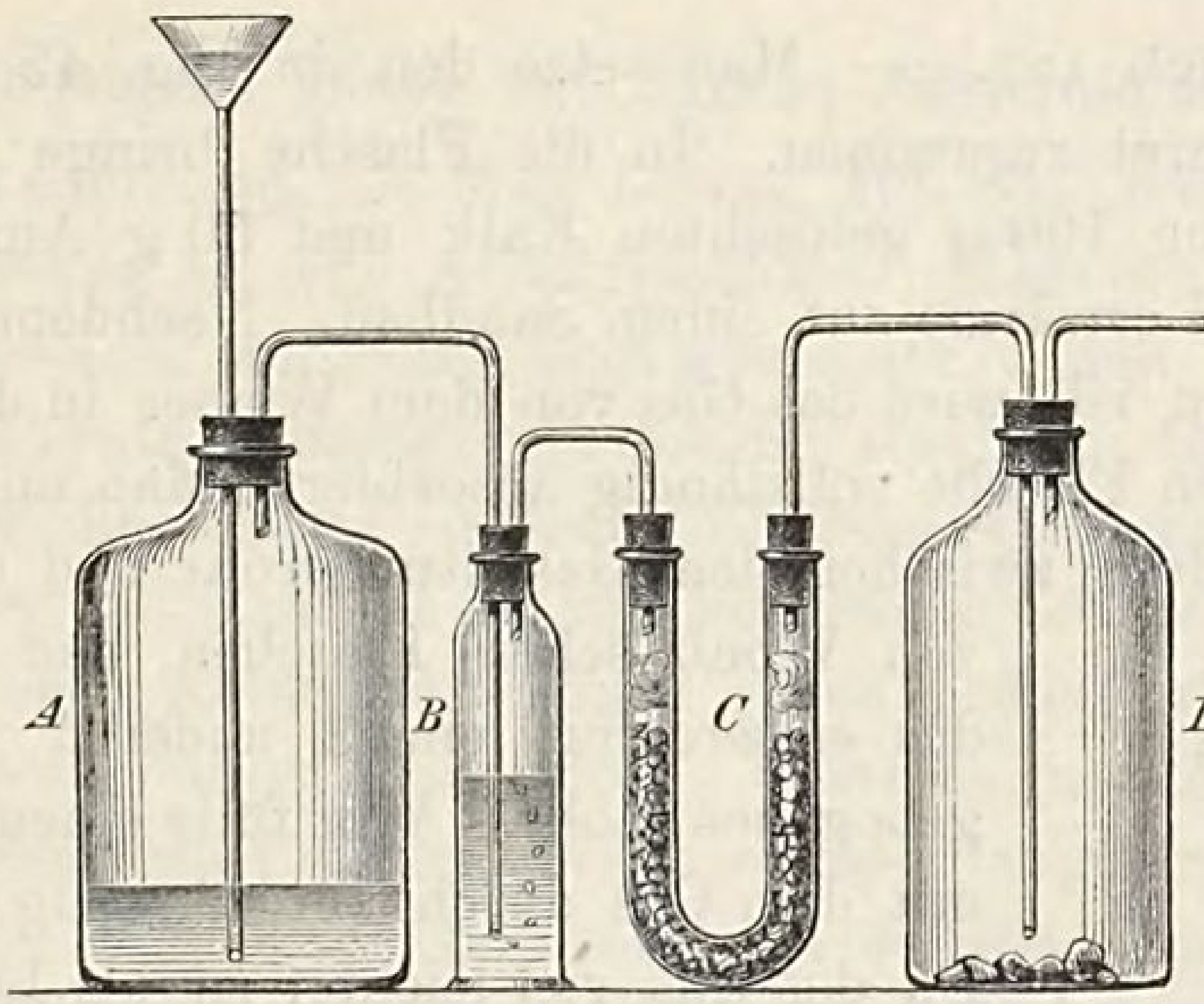
förmige *Kohlensäure* genannt, ist. Es ist dieselbe Substanz, welche wir durch Verbrennen von Holzkohle in Sauerstoff erhielten.

Versuch 123. — In die Flasche, in welcher die von Kohlendioxyd befreite Luft enthalten ist, tauche man für einen Augenblick ein brennendes Hölzchen oder eine brennende Kerze ein. Man beobachte, ob sich jetzt eine Kruste auf dem Kalkwasser bildet. Holz und das Material, aus welchem die Kerze besteht, enthalten Kohlenstoff. Man erkläre, weshalb sich auf dem Kalkwasser eine Kruste bildet, nachdem das Holz oder die Kerze kurze Zeit in der Flasche gebrannt hat.

Versuch 124. — Man setze den in Fig. 54 abgebildeten Apparat zusammen. Die Flasche A enthält Luft, B konzentrierte Schwefelsäure, C granuliertes Calciumchlorid. Die Flasche D ist sorgfältig getrocknet und enthält einige

Stücke granuliertes Calciumchlorid und Luft. Man giesse durch das Trichterrohr Wasser in die Flasche A, so dass

Fig. 54.



die Luft durch B und C in die Flasche D getrieben wird. Die Feuchtigkeit wird in B und C zurückgehalten und die in D ankommende Luft ist trocken. Wenn die Flasche A mit Wasser gefüllt ist, entleere man sie und fülle sie von neuem. Man kann auf diese Weise beliebige Mengen getrocknete Luft in die Flasche D eintreten lassen, ohne dass das Calciumchlorid feucht wird.

Versuche zu Kapitel XVI.

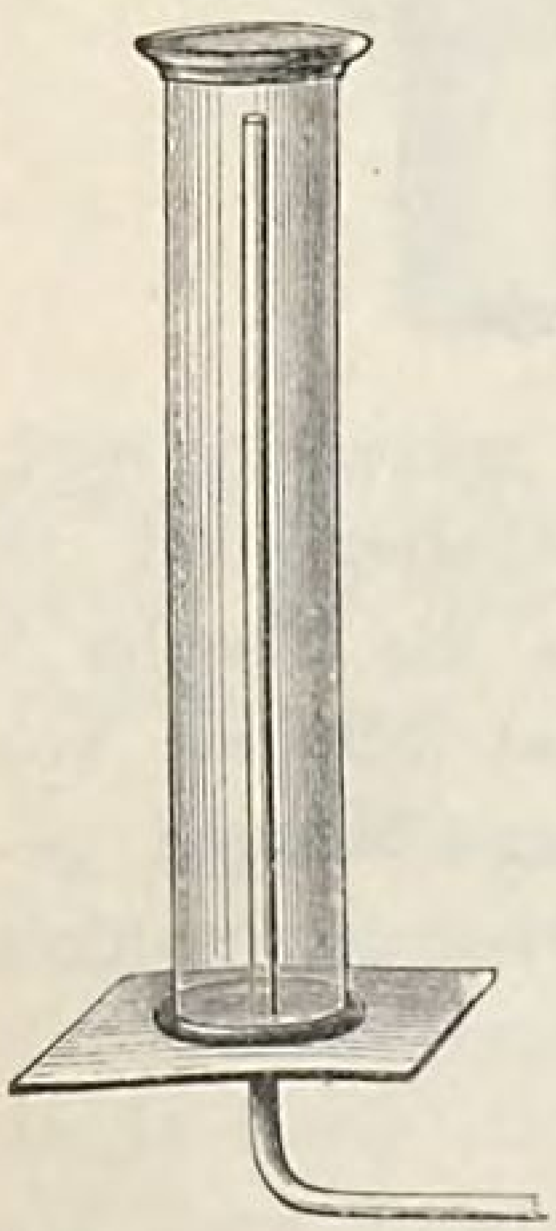
Darstellung und Eigenschaften des Ammoniaks.

Versuch 125. — Auf ein Uhrglas bringe man etwas Ammoniumchlorid, übergiesse es mit einigen Tropfen starker Aetznatronlösung und prüfe den Geruch des entweichenden Gases. Man wiederhole den Versuch mit Aetzkali. Man reibe kleine Mengen Ammoniumchlorid und gelöschten Kalk in einem Mörser zusammen und füge einige Tropfen Wasser zu.

Versuch 126. — Man erwärme in einem Probierglas ein Gemisch von 20 Teilen Eisenfeile, 1 Teil Kaliumnitrat und 1 Teil Kaliumhydroxyd. Macht sich die Bildung von Ammoniak bemerkbar?

Versuch 127. — Man setze den in Fig. 45 abgebildeten Apparat zusammen. In die Flasche bringe man ein Gemisch von 100 g gelöschten Kalk und 50 g Ammoniumchlorid und erwärme auf einem Sandbad. Nachdem die Luft ausgetrieben ist, wird das Gas von dem Wasser in der ersten Woulff'schen Flasche vollständig absorbiert. Man unterbreche die Verbindung zwischen dem Gasleitungsrohr und der Reihe von Woulff'schen Flaschen und verbinde das erstere mit einem anderen, aufwärts gebogenen Rohr. Man fülle einen Cylinder mit dem Gas durch Verdrängung der Luft. Da das Gas viel leichter ist als Luft, muss der Cylinder mit der Mündung nach unten gehalten werden (s. Fig. 55). Der Cylinder muss vollkommen trocken sein, da sich das Gas sehr leicht in Wasser löst. Aus diesem Grunde kann es nicht über Wasser aufgefangen werden. Man tauche in das Gas ein brennendes Hölzchen oder eine brennende Kerze ein. Ammoniak brennt in der Luft nicht, unterhält auch nicht die Verbrennung. Das Einatmen des Gases muss man möglichst zu vermeiden suchen. Nachdem man einige Cylinder mit dem Gas gefüllt hat, verbinde man das Gasleitungsrohr mit den Woulff'schen Flaschen und lasse das Gas, so lange es sich entwickelt, durch das Wasser streichen.

Fig. 55.



Ammoniak brennt in Sauerstoff.

Versuch 128. — Man erwärme etwas konzentrierte Ammoniaklösung in einer Flasche auf einem Dreifuss gelinde

und lasse aus einem Gasometer durch ein gebogenes Rohr einen kräftigen Sauerstoffstrom in die Flüssigkeit eintreten. Dann nähere man der Mündung der Flasche eine Flamme, und man wird bemerken, dass das Ammoniak brennt.

Ammoniak bildet mit Säuren Ammoniumsalze.

Versuch 129. — Man bringe 100 ccm *verdünnte* Ammoniaklösung in eine Abdampfschale. Man prüfe die Wirkung derselben auf rotes Lackmuspapier. Man setze langsam verdünnte Salzsäure zu, bis die alkalische Reaktion zerstört und die Lösung neutral ist. Man verdampfe auf dem Wasserbad zur Trockne ein und vergleiche den Rückstand mit Salmiak oder Ammoniumchlorid. Man prüfe den Geschmack, erwärme auf einem Platinblech, behandle mit Aetzkali, in einem trockenen Probierglas mit etwas konzentrierter Schwefelsäure. Sind beide Substanzen identisch? In ähnlicher Weise bildet Schwefelsäure mit Ammoniak Ammoniumsulfat, Salpetersäure Ammoniumnitrat, u. s. w.

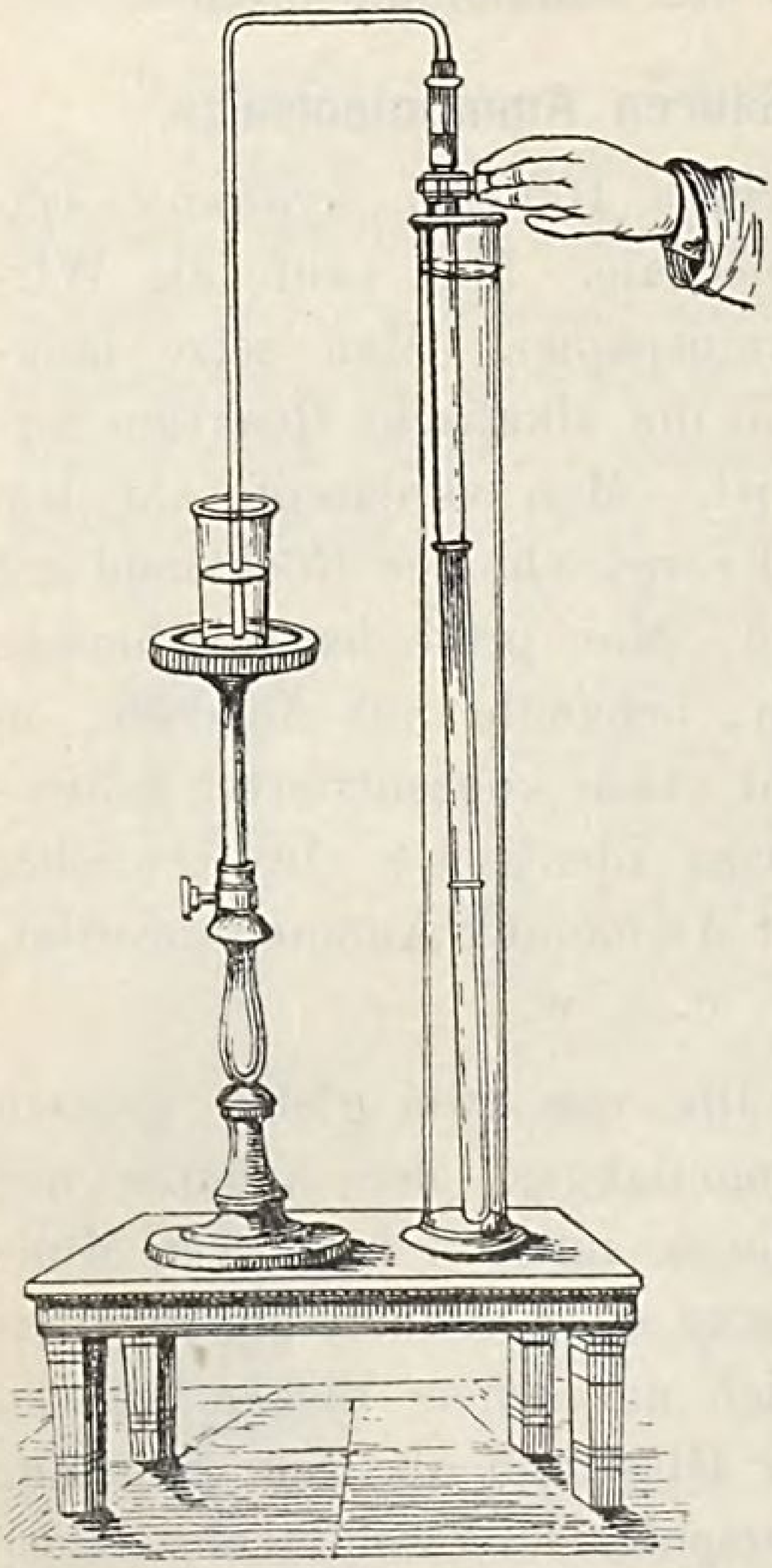
Versuch 130. — Man fülle von zwei gleich grossen Cylindern den einen mit Ammoniakgas, den anderen mit Chlorwasserstoffgas. Man stelle sie mit den bedeckten Mündungen auf einander und entferne dann schnell die Scheidewand. Die Cylinder füllen sich mit einem dicken weissen Rauch, der sich alsbald an der Glaswand als feste Substanz absetzt. Dieselbe ist Ammoniumchlorid. Zwei farblose Gase vereinigen sich also zu einer festen Substanz von weisser Farbe. Die Vereinigung ist von Wärmeentwickelung begleitet.

Zusammensetzung des Ammoniaks.

Versuch 131. — Dieser Versuch muss von Jemand ausgeführt werden, der in dem Gebrauch chemischer Apparate Erfahrung besitzt. Es ist dazu ein Glashahn, wie in Fig. 56 abgebildet ist und welches mit einem Glashahn versehen ist, erforderlich. Man fülle dieses Rohr über einer gesättigten

Kochsalzlösung mit luftfreiem Chlor. Nachdem es gefüllt ist, lasse man es einige Zeit mit der Mündung nach unten in der Kochsalzlösung stehen, damit die Flüssigkeit aus demselben heraustropft. Dann schliesse man den Hahn und nehme das Rohr aus der Lösung. Man halte das Rohr mit der Mündung nach oben und giesse in die trichterförmige Fortsetzung des Rohrs oberhalb des Hahns konzentrierte Ammoniaklösung, setze den Glasstopfen auf und lasse durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns das Ammoniak tropfenweise in das Rohr fallen. Zwischen dem Chlor und dem Ammoniak findet eine Reaktion statt, die von einer beträchtlichen Wärmeentwickelung begleitet ist. In einem dunklen Zimmer bemerkt man sogar Lichtentwickelung. Es muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass mit dem Ammoniak keine Luft eintritt. Wenn fast sämtliches Ammoniak aus dem Trichter in das Rohr eingetreten ist, giesse man in den Trichter ungefähr zwei Drittel der bereits verbrauchten Menge Ammoniak nach und lasse auch diese Menge nach und nach in das Rohr eintreten. Dann lasse man den Hahn geschlossen und fülle den Trichter mit verdünnter Schwefelsäure. Man fülle ein gebogenes Rohr mit verdünnter Schwefelsäure, setze es vermittelst eines Korkes mit dem einen Ende in den

Fig. 56.



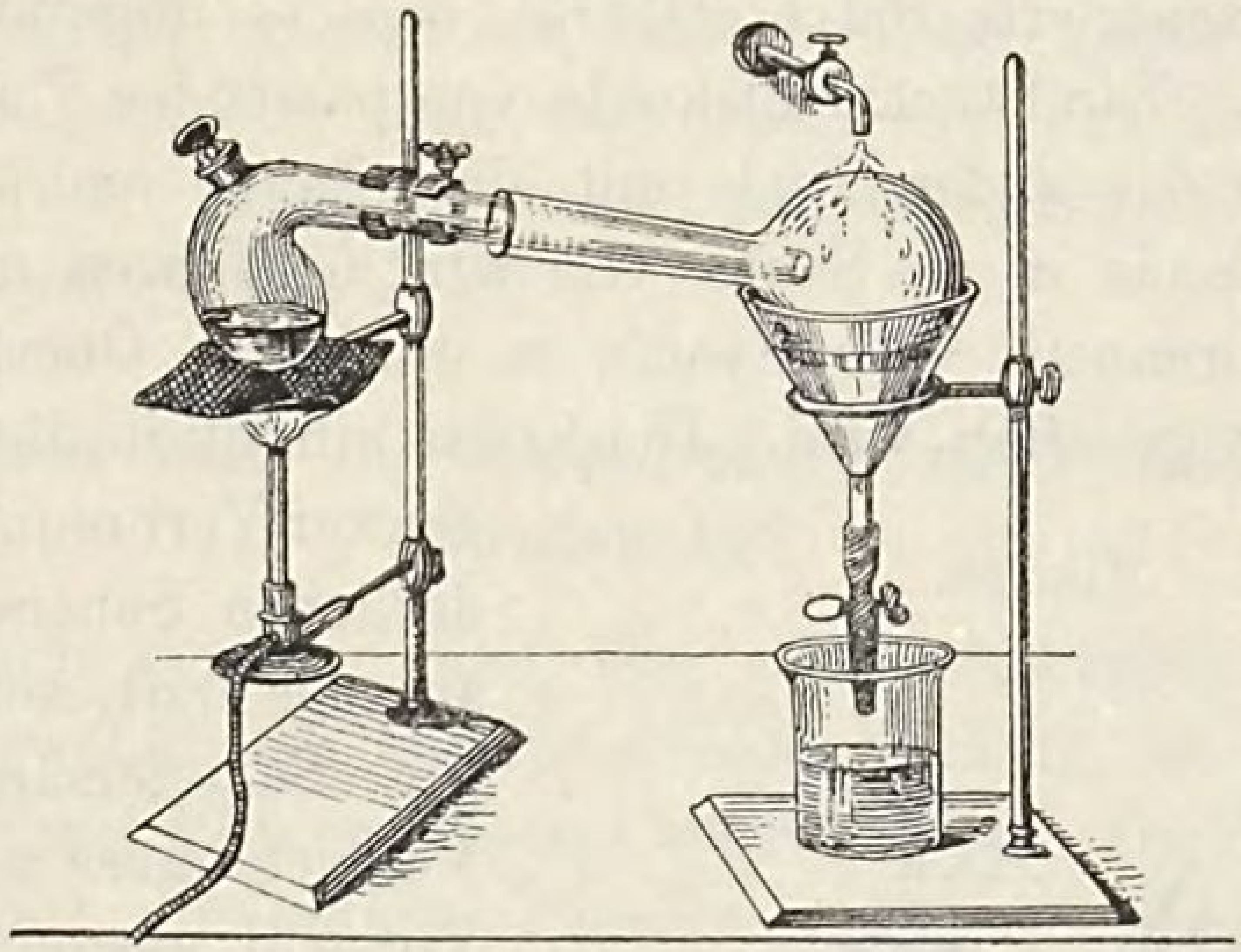
Trichter und tauche das andere Ende in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Becherglas. Nachdem man noch das lange Rohr in Wasser von gewöhnlicher Temperatur eingetaucht hat, öffne man den Hahn. Wenn die Operation richtig ausgeführt worden ist, so fliesst soviel verdünnte Säure in das Rohr, dass zwei Drittel desselben gefüllt sind. Das übrigbleibende Gas ist Stickstoff. Was lehrt dieser Versuch über die Zusammensetzung des Ammoniaks?

Die Anordnung des Apparats im letzten Stadium des Versuches ist in Fig. 56 dargestellt.

Darstellung und Eigenschaften der Salpetersäure.

Versuch 132. — Man setze den in Fig. 57 abgebildeten Apparat zusammen. In die Retorte bringe man 20 g Na-

Fig. 57.



triumnitrat (Chilesalpeter) und 20 g konzentrierte Schwefelsäure. Wenn man gelinde erwärmt, so geht Salpetersäure über und verdichtet sich in der Vorlage. Wenn alle Salpetersäure überdestilliert ist, giesse man den Inhalt der Retorte aus, krystallisiere die Substanz aus Wasser um und vergleiche sie mit dem bei der Darstellung von Chlorwasserstoff erhaltenen Natriumsulfat (s. Vers. 74). Gegen Ende

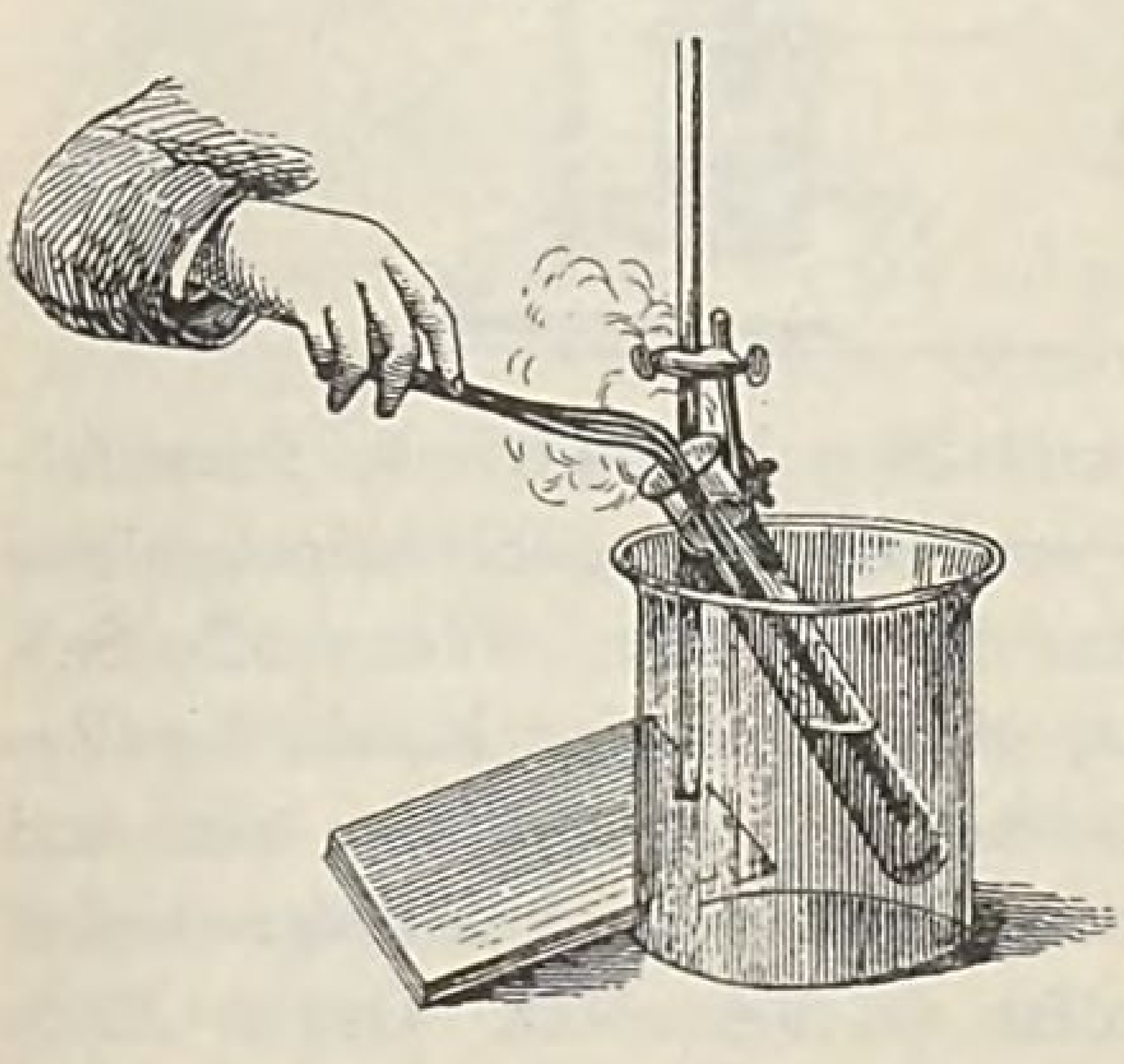
der Operation füllen sich die Gefässe mit einem rotbraunen Gas. Die so bereitete Salpetersäure hat eine gelbliche Farbe.

Versuch 133. — Man mische 400 g konzentrierte Schwefelsäure mit 80 g gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure, und zwar giesse man die Schwefelsäure in die Salpetersäure. Man destilliere das Gemisch wie in dem vorhergehenden Versuch aus einer Retorte. Den Hals derselben halte man kalt, indem man mit kaltem Wasser befeuchtetes Filtrierpapier auf denselben legt. Die Säure, welche man auf diese Weise erhält, benutze man, um die Eigenschaften der reinen Salpetersäure zu studieren.

Salpetersäure gibt leicht Sauerstoff ab und ist daher ein gutes Oxydationsmittel.

Versuch 134. — Man giesse in ein weites Probierglas soviel konzentrierte Salpetersäure, dass es ungefähr viertel gefüllt ist. Ein Stück Holzkohle von passender Form erhitze man, fasse das andere Ende mit einer Zange und tauche das glühende Ende in die Säure. Es wird fortfahren mit hellem Licht zu brennen, selbst wenn es unter die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird. Die Kohle nimmt in diesem Falle den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff nicht aus der Luft, sondern aus der Salpetersäure. Der Versuch muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden. Die Holzkohle darf nicht mit dem Glas in Berührung kommen. Unter das Probierglas muss ein grosses Becherglas gestellt werden, damit für den Fall, dass das erstere zerbricht,

Fig. 58.



die Säure aufgefangen wird und keinen Schaden anrichtet. Fig. 58 zeigt die Anordnung des Apparates.

Die entweichenden Gase sind schädlich und giftig. Daher muss dieser und alle anderen Versuche mit Salpetersäure unter einem guten Abzug ausgeführt werden.

Versuch 135. — Man koche etwas starke Salpetersäure in einem Probierglas, in dessen oberen Teil man einige Pferdehaare in Gestalt eines Stopfens eingeschoben hat. Die Pferdehaare entzünden sich und verbrennen unter Hinterlassung eines weissen Rückstandes. Man halte das Probierglas vermittelst einer Zange über ein Gefäss, um den Inhalt desselben, falls es zerbricht, aufzufangen.

Versuch 136. — In einer kleinen Flasche übergiesse man etwas granuliertes Zinn mit soviel starker Säure, dass es von derselben bedeckt ist, und erwärme gelinde. Unter Entweichen gefärbter Gase verwandelt sich das Zinn in ein weisses Pulver. Dasselbe besteht im wesentlichen aus Zinn und Sauerstoff (s. Vers. 13).

Metalle lösen sich in Salpetersäure unter Bildung von Nitraten auf.

Versuch 137. — Man löse einige Stückchen Kupferblech in gewöhnlicher käuflicher Salpetersäure, die man mit der Hälfte ihres Volums Wasser verdünnt hat. Die Operation muss in einer geräumigen Flasche und unter einem guten Abzug ausgeführt werden. Wenn sich das Kupfer gelöst hat, giesse man die Lösung in eine Abdampfschale und dampfe sie zur Krystallisation ein. Man vergleiche die erhaltene Substanz mit Kupfernitrat. Man erhitze von beiden eine Probe. Man behandle sie ferner beide mit Schwefelsäure. Sind beide Substanzen identisch?

Nitrate werden durch Hitze zersetzt.

Versuch 138. — Man erhitze etwas Kaliumnitrat in einem Probierglas. Man führe ein glimmendes Hölzchen in das Glas ein. Man erhitze ferner Bleinitrat, Kupfernitrat und beliebige andere Nitrate. Wodurch unterscheidet sich die Zersetzung des Kaliumnitrats von der Zersetzung der anderen Nitrate?

Nitrate sind in Wasser löslich.

Versuch 139. — Man prüfe die Löslichkeit der zu dem vorhergehenden Versuch benutzten Nitrate.

Salpetersäure wird durch naszierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert.

Versuch 140. — In einem geräumigen Probierglas behandle man etwas granuliertes Zink mit verdünnter Schwefelsäure. Man prüfe das entweichende Gas. Dann setze man tropfenweise verdünnte Salpetersäure zu. Die Wasserstoffentwickelung hört auf. Man giesse den Inhalt des Probierglases in eine Abdampfschale und dampfe ihn zur Trockne ein. Den Rückstand bringe man in ein Probierglas und füge Aetznatronlösung hinzu. Man wird den Geruch des Ammoniaks wahrnehmen. Man prüfe die Wirkung des Gases auf rotes Lackmuspapier. Man befeuchte das Ende eines Glasstabes mit etwas Salzsäure und halte ihn in das Rohr. Woraus bestehen die auftretenden weissen Dämpfe? Man wiederhole dasselbe mit etwas Salpetersäure. Woraus bestehen jetzt die Dämpfe?

Salpetrige Säure.

Versuch 141. — In einer eisernen Schale schmelze man 25 g Kaliumnitrat und setze nach und nach 50 g zu kleinen Stückchen zerschnittenes Blei hinzu. Man rühre die Masse gründlich um, lasse sie erkalten, zerkleinere sie und behandle

sie in einer Flasche mit Wasser. Das Kaliumnitrit löst sich, während das Bleioxyd, sowie das nicht verbrauchte Blei ungelöst bleiben. Man filtriere und versetze einen Teil der Lösung mit etwas Schwefelsäure. Es entweicht ein gefärbtes Gas. Man untersuche, ob eine Lösung von Kaliumnitrat dasselbe Verhalten zeigt. Man behandle einen Teil des Rückstandes, den man bei Vers. 138 durch Erhitzen von Kaliumnitrat erhalten hat, mit Schwefelsäure.

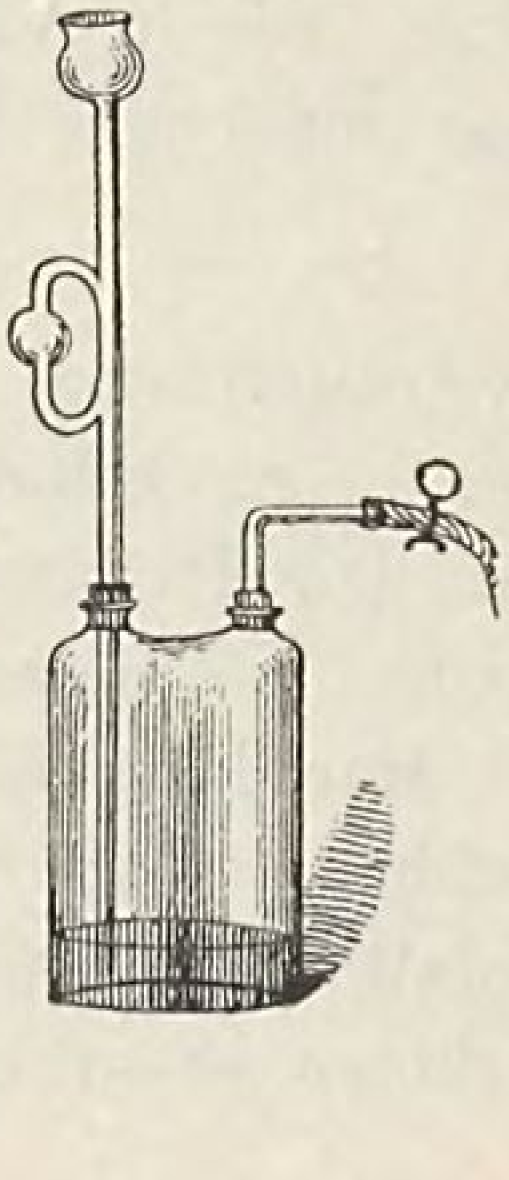
Stickstoffoxydul.

Versuch 142. — Man erwärme in einer Retorte 10 bis 15 g krystallisiertes Ammoniumnitrat bis es anscheinend siedet. Man erwärme nicht stärker, als es zu einer regelmässigen Gasentwickelung erforderlich ist. Man verbinde einen weiten Gummischlauch direkt mit dem Retortenhals und sammle das Gas über Wasser auf. Es unterhält die Verbrennung fast ebenso lebhaft wie reiner Sauerstoff. Man wiederhole mit diesem Gas die Verbrennung von Holz, einer Kerze und von Phosphor.

Stickstoffoxyd.

Versuch 143. — Man setze den in Fig. 59 abgebildeten Apparat zusammen. Man bringe in die Flasche einige Stückchen Kupferblech und übergiesse dieselben mit Wasser. Dann giesse man langsam gewöhnliche konzentrierte Salpetetersäure hinzu und beobachte, wann die Reaktion beginnt. Wenn man genug Salpetersäure zugesetzt hat, beginnt die Gasentwickelung. Wenn die Säure schnell zugegossen wird, findet nicht selten eine so heftige Gasentwickelung statt, dass die Flüssigkeit durch das Trichterrohr aus-

Fig. 59.



tritt. Durch langsames Zugiessen der Säure lässt sich dasselbe leicht vermeiden. Anfangs füllt sich die Flasche mit einem rotbraunen Gas, alsbald aber entwickelt sich ein farbloses Gas. Man fülle über Wasser zwei bis drei Gefässe mit diesem Gas. Dasselbe besteht vorzugsweise aus Stickstoffoxyd, NO, doch enthält es zuweilen beträchtliche Mengen von Stickstoffoxydul.

Versuch 144. — Man drehe eins von den mit Stickstoffoxyd gefüllten Gefässen mit der Mündung nach oben und öffne es. Sofort verwandelt sich das farblose Gas in ein solches von rotbrauner Farbe. Man vermeide, das Gas einzuatmen und führe den Versuch unter einem guten Abzug aus.

Versuch 145. — Man leite Stickstoffoxyd in eine konzentrierte Lösung von Ferrosulfat. Nachher erwärme man die Lösung und fange das entweichende Gas auf. Woraus besteht dasselbe?

Stickstofftrioxyd.

Versuch 146. — In einer mit Sicherheitsrohr und Gasleitungsrohr versehenen Flasche übergiesse man grob granuliertes Arsentrioxyd, As_2O_3, mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.30—1.35. Man erwärme gelinde und leite das Gas, wie in Vers. 110, durch ein mit einer Kältemischung umgebenes Rohr.

Stickstoffperoxyd.

Versuch 147. — In eine mit Wasser abgesperrte Glasglocke, die Stickstoffoxyd enthält, lasse man etwas Luft eintreten. Die Farbe des Peroxyds verschwindet fast augenblicklich, ein Beweis, dass das gebildete Peroxyd zersetzt wird. Man lasse nochmals Luft eintreten und lasse das Gefäss stehen. Man beobachtet dieselbe Veränderung. Wenn man statt Luft Sauerstoff benutzt, kann man den Versuch wiederholen so oft man will. Auf welche Weise würde sich

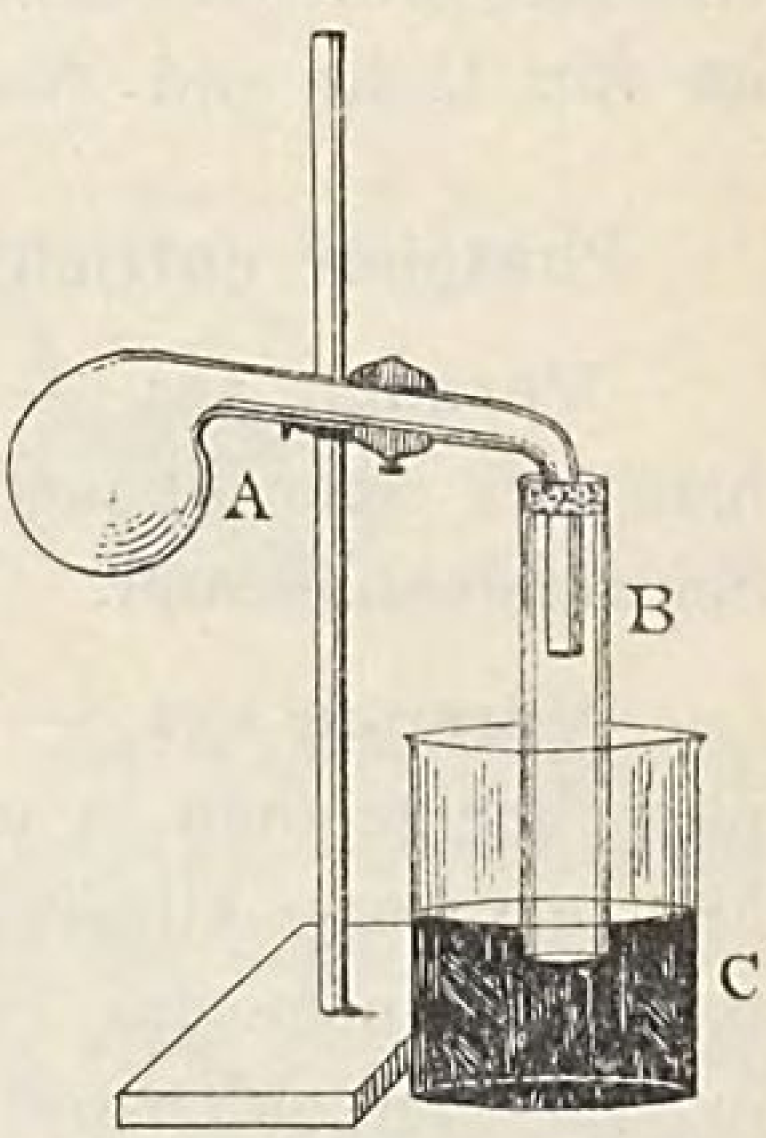
ermitteln lassen, ob das Stickstoffoxyd nach und nach verbraucht wird oder nicht?

Versuche zu Kapitel XVII.

Phosphor.

Versuch 148. — [Dieser und die anderen Versuche mit Phosphor dürfen nur von Jemand ausgeführt werden, der Erfahrung in praktischen Arbeiten hat.] Man setze den in Fig. 60 abgebildeten Apparat zusammen. Der Hals der Retorte ist etwas ausgezogen und abwärts gebogen und durch einen Kork luftdicht mit dem weiten Glasrohr B verbunden. Einige kleine Stückchen Phosphor werden jetzt vorsichtig in die Retorte gebracht, ungefähr soviel als man erhält, wenn man zwei Stangen von etwa 8 cm Länge zerschneidet. Dann wird der Apparat so zusammengestellt, dass das Ende des Rohrs B, wie die Figur zeigt, in das Wasser in dem Becherglas C eintaucht. Das Ganze lässt man sodann einige Stunden stehen. Der Sauerstoff der in dem Gefässe enthaltenen Luft wird absorbiert und das Wasser steigt in B. Ohne das Ende von B zu öffnen, ersetze man das Wasser in C durch anderes, dessen Temperatur ungefähr 50° ist. Jetzt erwärme man die Retorte nach und nach. Der Phosphor destilliert über und verdichtet sich in C zu einer Flüssigkeit. Die Operation kann schliesslich durch allmähliches Erniedrigen der Wärme ohne Gefahr des Zerbrechens beendet werden.

Fig. 60.



Versuch 149. — Man löse etwas gewöhnlichen Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Man giesse etwas von dieser

Lösung auf einen Streifen Filtrierpapier und lasse denselben an der Luft hängen oder bewege ihn hin und her. Wenn der Schwefelkohlenstoff verdunstet ist, entzündet sich der Phosphor.

Versuch 150. Man bringe in einer Abdampfschale oder in einem Porzellantiegel etwas Phosphor und Jod zusammen. Sobald sich die beiden Substanzen berühren, wirken sie auf einander ein. Dieselben vereinigen sich und der Vorgang ist von Licht und Wärme begleitet.

Phosphor entzieht anderen Substanzen Sauerstoff.

Versuch 151. — Eine Lösung von Kupfersulfat versetze man mit einer kleinen Menge einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Was findet statt?

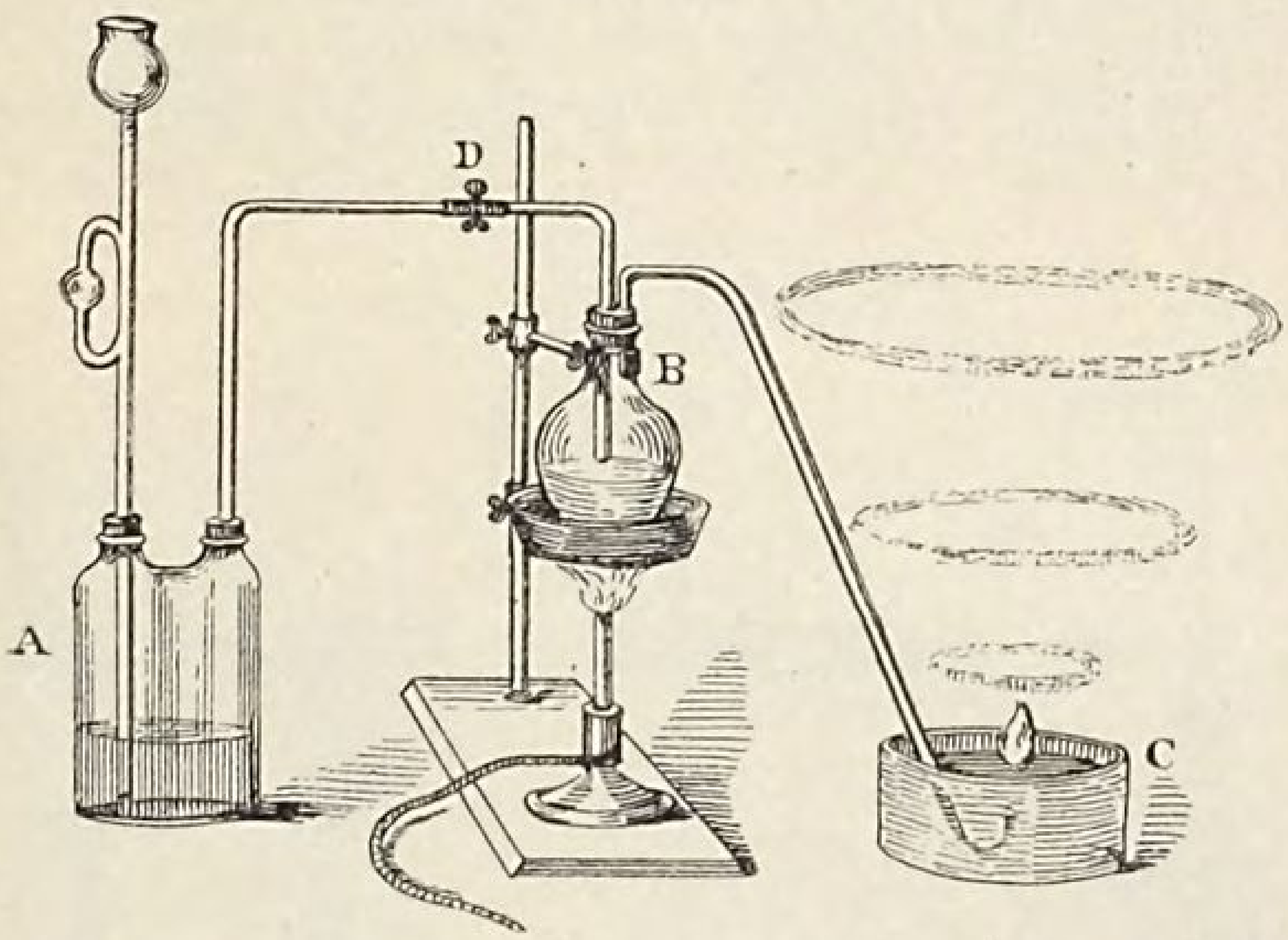
Versuch 152. — Einige Stückchen gewöhnlichen Phosphor bringe man in ein Glasrohr und schmelze dasselbe zu. Man erwärme allmählich auf 300°. Man öffne das Rohr und untersuche das Produkt. Man untersuche, ob es sich in Schwefelkohlenstoff löst, ob es leicht schmilzt, wenn es in Wasser auf 45° bis 50° erwärmt wird.

Phosphorwasserstoff.

Versuch 153. — Man setze den in Fig. 61 abgebildeten Apparat zusammen. In die Flasche B bringe man eine *kalte* Lösung von ungefähr 5 g Aetzkali in 10 bis 15 ccm Wasser und einige erbsengrosse Stückchen Phosphor. Man lasse einige Zeit aus dem Entwickelungsgefäss A Wasserstoff durch den Apparat strömen, bis alle Luft aus demselben ausgetrieben ist. Dann unterbreche man die Verbindung bei D, schliesse den Gummischlauch mit einem Quetschhahn und lasse ihn auf dem nach der Flasche führenden Glasrohr sitzen. Sodann erwärme man den Inhalt der Flasche gelinde. Es entwickelt sich ein Gas, welches durch das Wasser in C

entweicht. Jede Blase entzündet sich, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, und die Verbrennungsprodukte

Fig. 61.



steigen in Form von Ringen empor, die während des Steigens fortwährend grösser werden. Dieselben sind namentlich in ruhiger Luft sehr schön. Bei der Verbrennung verbindet sich sowohl der Phosphor, als auch der Wasserstoff mit Sauerstoff. Man fange etwas von dem Gas über Wasser in einem Rohr auf und wende dasselbe mit der Mündung nach oben. Wodurch unterscheidet sich die unter diesen Umständen stattfindende Verbrennung von der Verbrennung der aus dem Wasser austretenden Gasblasen? Man fülle ein anderes Glas mit dem Gas und lasse es einige Zeit stehen. Dann öffne man es, indem man es aus dem Wasser heraushebt. Hat das Gas eine Veränderung erlitten?

Arsen.

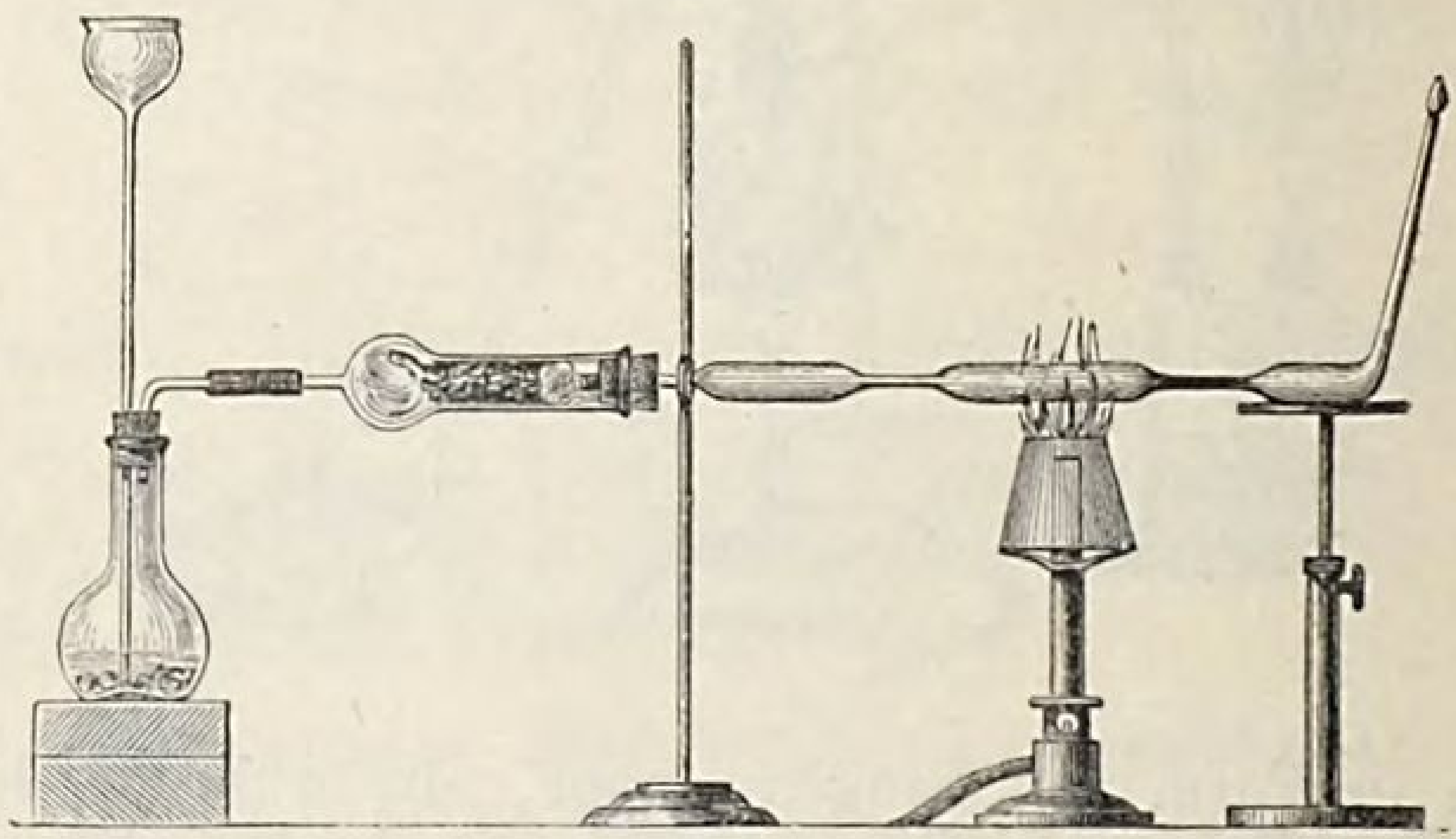
Versuch 154. — Man erhitze ein kleines Stückchen Arsen mit der Lötrohrflamme auf Holzkohle.

Arsenwasserstoff.

Versuch 155. — Man setze den in Fig. 62 abgebildeten Apparat zusammen. In die Flasche bringe man etwas

reines granuliertes Zink und übergiesse es mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn die Luft vollständig aus dem Apparat ausgetrieben und der Wasserstoff angezündet ist, giesse man langsam eine kleine Menge einer Lösung von Arsentrioxyd, As_2O_3, in Salzsäure hinzu. Die Flamme nimmt sofort eine

Fig. 62.



bläulichweisse Farbe an und es entweichen weisse Dämpfe aus ihr (s. den nächsten Versuch).

Marsh'sche Arsenprobe.

Versuch 156. — In die durch den vorhergehenden Versuch erzeugte Flamme des brennenden Wasserstoffs und Arsenwasserstoffs halte man ein Stück Porzellan, z. B. den Boden einer kleinen Abdampfschale und beobachte das Ansehen der entstehenden Flecken. Das Glasrohr (von schwer schmelzbarem Glas), durch welches das Gas strömt, erhitze man mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Unmittelbar hinter der erhitzten Stelle scheidet sich eine Schicht metallischen Arsens, ein sogenannter *Arsenspiegel* ab. Der Arsenwasserstoff wird durch Hitze in seine beiden Bestandteile zerlegt. [Man vergleiche das Ammoniak, den Phosphorwasserstoff und den Arsenwasserstoff in Beziehung auf ihre Beständigkeit.]

Antimon.

Versuch 157. — Man erhitze ein kleines Stückchen Antimon mit der Lötrohrflamme auf Holzkohle. Man untersuche die Wirkung von verdünnter und konzentrierter Salzsäure, von verdünnter und konzentrierter Salpetersäure, sowie eines Gemisches beider Säuren auf ein kleines Stück Antimon.

Antimonwasserstoff.

Versuch 158. — Der Antimonwasserstoff wird in derselben Weise wie der Arsenwasserstoff dargestellt. Man benutze zur Darstellung desselben eine Lösung von Brechweinstein. Man halte eine Porzellanschale in die Flamme und erhitze dann das Glasrohr, durch welches das Gas strömt. Man vergleiche die Antimonflecken mit den Arsenflecken hinsichtlich der Farbe, der Flüchtigkeit und des Verhaltens gegen eine Lösung von Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit.

Wismut.

Versuch 159. — Man erhitze ein Stückchen Wismut mit der Lötrohrflamme auf Holzkohle. Man untersuche, wie es sich gegen Salzsäure und gegen Salpetersäure verhält. Wenn man eine Lösung erhält, so versetze man sie mit Wasser. Man erkläre den Vorgang.

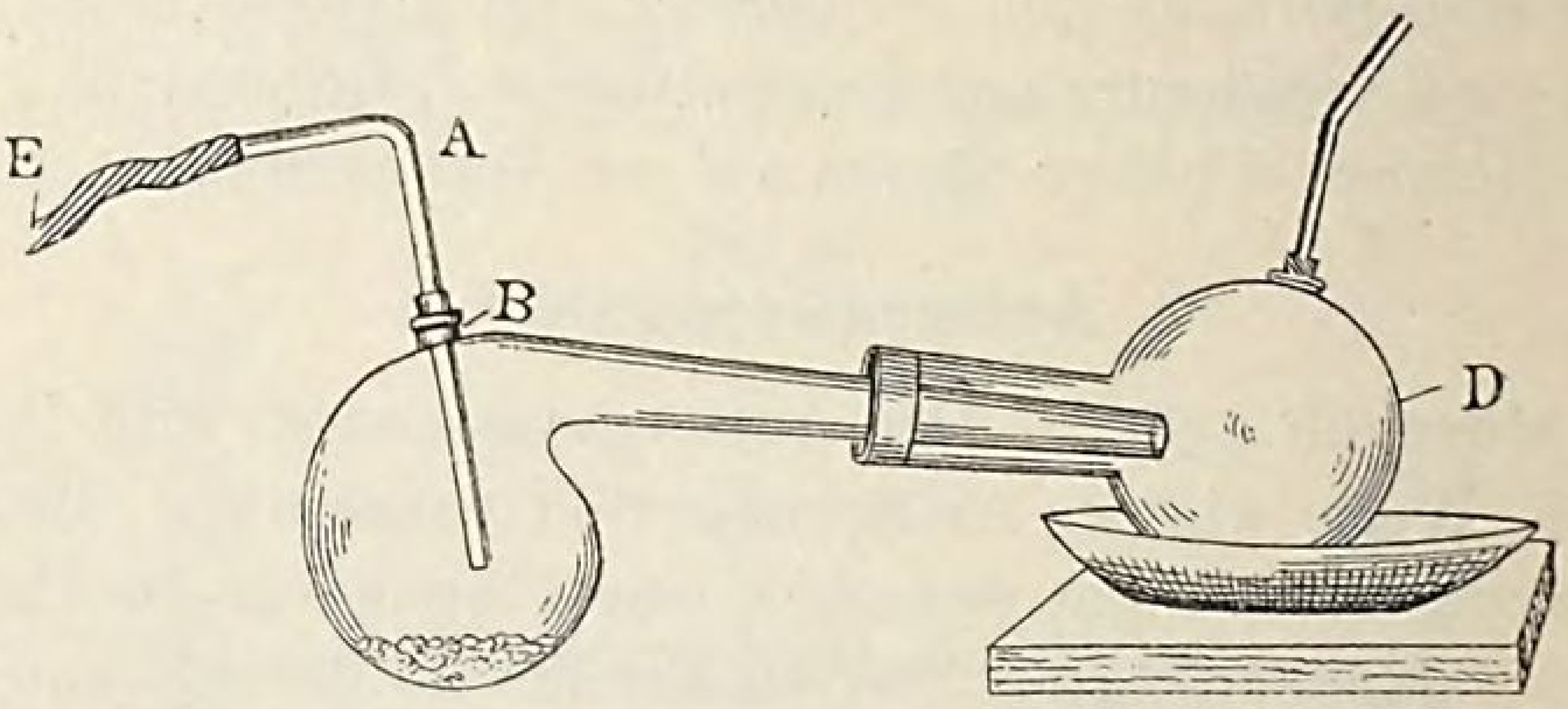
Phosphortrichlorid.

Die Versuche mit den Chloriden des Phosphors müssen unter einem guten Abzug oder im Freien ausgeführt werden.

Versuch 160. — Man setze den in Fig. 63 abgebildeten Apparat zusammen. Das Rohr A muss sich heben und senken lassen. In die Retorte bringe man 50 bis 100 g gewöhnlichen Phosphor. Um zu verhindern, dass sich derselbe während der Operation entzündet, verschliesse man beide Oeffnungen der Retorte durch Korke, stelle die Retorte

in kaltes Wasser, entferne den Kork B, werfe ein Stück Phosphor hinein und verschliesse die Oeffnung wieder schnell

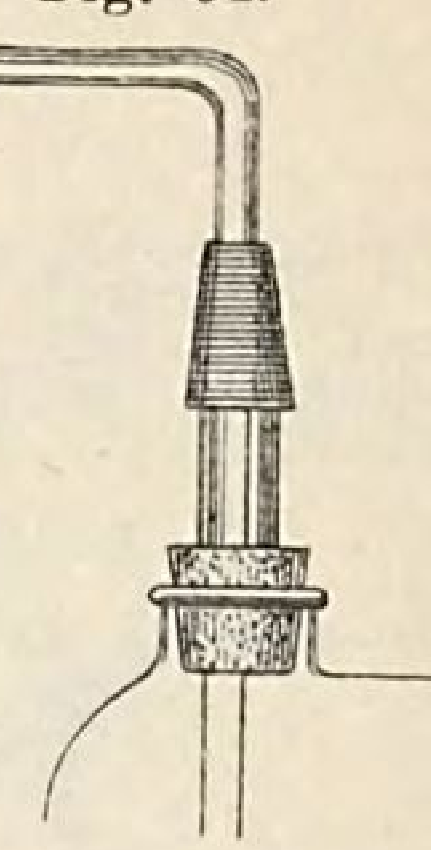
Fig. 63.



mit dem Kork. Die einzelnen Stücke dürfen nicht zu schnell nach einander in die Retorte geworfen werden. Wenn sämtlicher Phosphor in der Retorte ist, stelle man den Apparat in der durch die Figur angedeuteten Weise zusammen. Die Vorlage D lege man in eine Schale mit kaltem Wasser. Man verbinde dann den Apparat vermittelst des Gummischlauches E mit einem Apparat, welcher Chlor liefert. Dasselbe muss durch Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknet sein. Sobald das Chlor mit dem Phosphor in Berührung kommt, beginnt die Reaktion und das Produkt, Phosphortrichlorid, destilliert in die Vorlage über. Wenn die Reaktion zu schnell verläuft, so überzieht sich das Innere der Retorte mit einer Schicht von rotem Phosphor. In diesem Falle hebe man das Rohr A etwas. Der rote Ueberzug verschwindet dann nach und nach wieder. Wenn das Rohr zu hoch gehoben wird, so wird nicht genug Wärme erzeugt und das Trichlorid in der Retorte wird in das Pentachlorid verwandelt, welches sich als weisser Ueberzug auf dem Glase absetzt. Durch rechtzeitiges Heben und Senken des Rohrs kann die Retorte klar gehalten und sämtlicher Phosphor in das Trichlorid verwandelt werden. Die Handhabung des Rohrs lässt sich dadurch sehr erleichtern, dass man in den Kork ein etwas

weiteres Rohr einsetzt und in dieses ein anderes einschiebt, welches sich leicht in demselben bewegen lässt. Das weitere Glasrohr lasse man ungefähr 4 cm über den Kork hervorragen. Ein gasdichter Verschluss lässt sich leicht durch ein Stück Gummischlauch herstellen, der auf dem weiteren Rohr fest aufsitzt, während sich das engere in demselben leicht verschieben lässt (s. Fig. 64). Wenn die Operation beendet ist, giesse man die Flüssigkeit aus der Vorlage in eine reine trockene Flasche und destilliere aus dem Wasserbad. Einige Tropfen der Flüssigkeit bringe man mit Wasser zusammen und beobachte die Einwirkung.

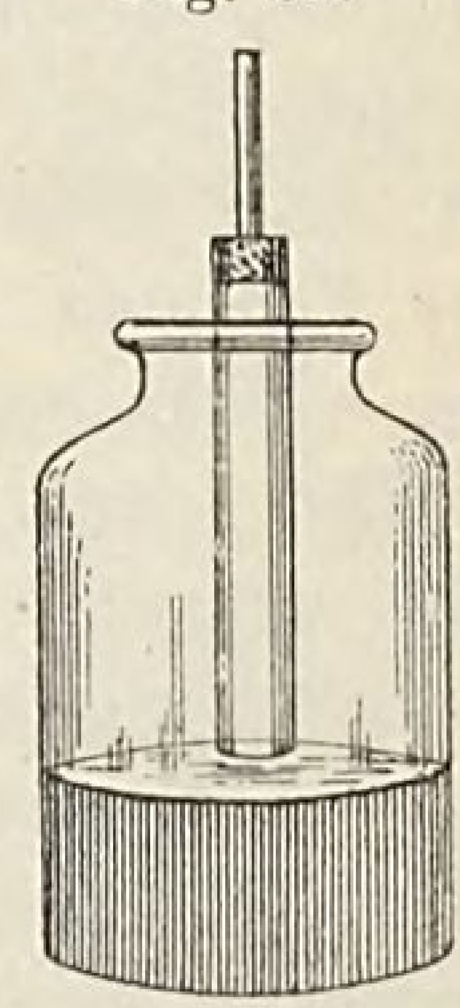
Fig. 64.



Phosphorpentachlorid.

Versuch 161. — Das durch den vorhergehenden Versuch gewonnene Phosphortrichlorid bringe man in eine von kaltem Wasser umgebene weithalsige Flasche. Durch ein weites Glasrohr leite man trockenes Chlor auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Sobald sich eine feste Substanz zu bilden beginnt, rühre man den Inhalt der Flasche um. Man fahre mit dem Einleiten des Chlors fort, bis eine vollkommen trockene, feste Masse entstanden ist. Fig. 65 zeigt die Anordnung der Flasche und des Rohrs, durch welches das Chlor eingeleitet wird. Die Flasche wird in ein grösseres Gefäss mit kaltem Wasser gestellt, welches während der Operation von Zeit zu Zeit erneuert wird.

Fig. 65.



Man beobachte die Einwirkung von Wasser auf etwas

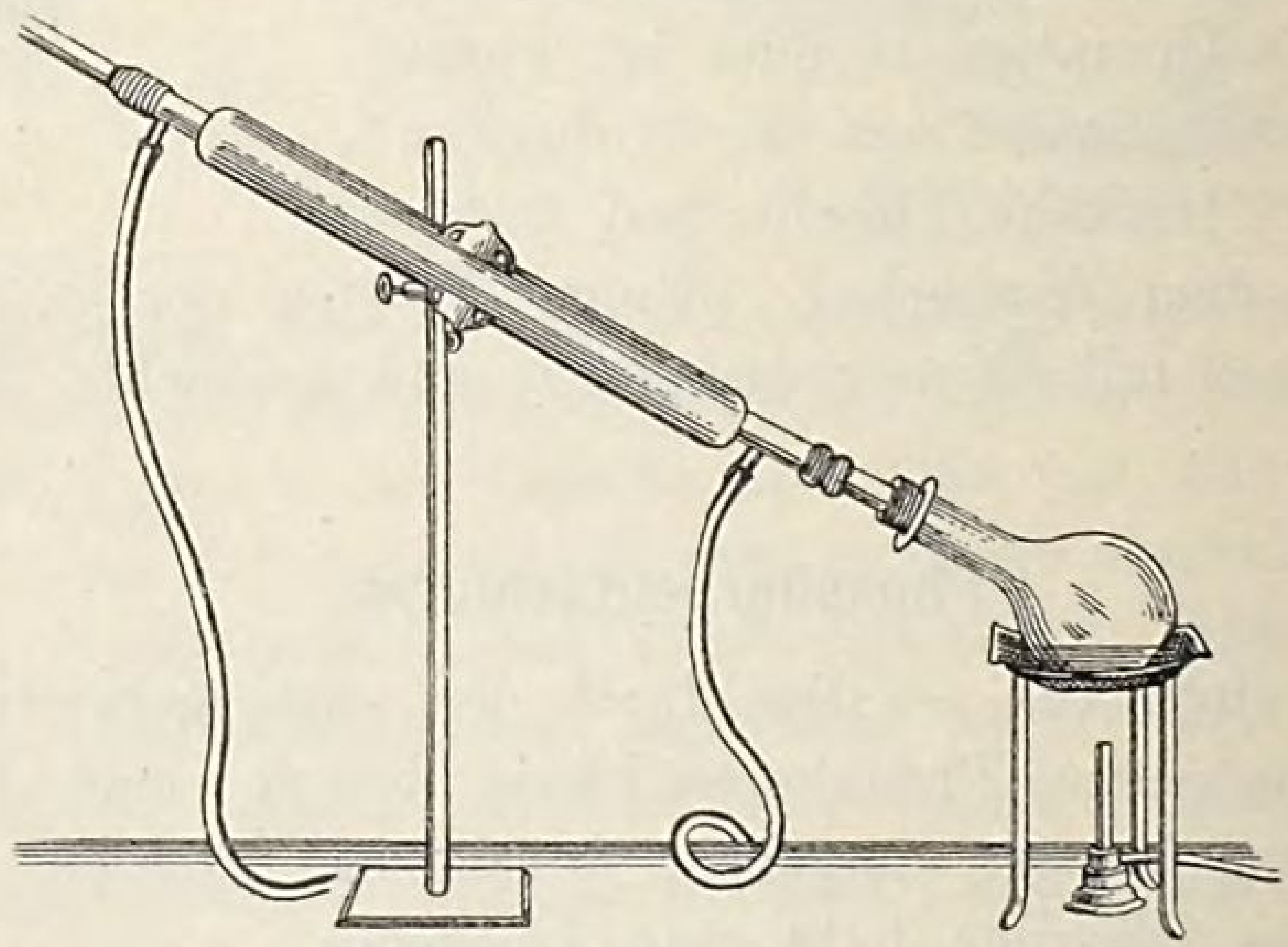
Phosphorpentachlorid. Eine kleine Menge desselben erwärme man in einer geräumigen trockenen Flasche.

Versuche zu Kapitel XVIII.

Phosphorsäure.

Versuch 162. — In eine Flasche, die mit einem umgekehrten Kühler verbunden ist (s. Fig. 66), koche man 10

Fig. 66.



bis 15 g gewöhnlichen Phosphor mit 250 cc gewöhnlicher Salpetersäure. Nach einiger Zeit füge man, wenn es nötig ist, noch etwas mehr Säure hinzu und koche so lange, bis der Phosphor verschwunden ist. Man dampfe die Lösung zur vollständigen Trockne ein, um die Salpetersäure zu vertreiben. Man löse etwas von dem Produkt in Wasser und füge einige Tropfen der Lösung zu einer verdünnten Lösung von Silbernitrat hinzu. Was findet statt? Man erwärme einen Teil des Produktes gelinde in einem Porzellantiegel, nehme von Zeit zu Zeit etwas heraus, löse es in Wasser und beobachte, welche Wirkung die Lösung auf Silbernitrat ausübt.

Versuch 163. — Man prüfe die Einwirkung von gewöhnlichem Natriumphosphat auf Silbernitrat. Man erhitze

eine kleine Menge des Salzes in einem Porzellantiegel auf Rotglut. Nach dem Erkalten prüfe man die Einwirkung des Rückstandes auf Silbernitrat.

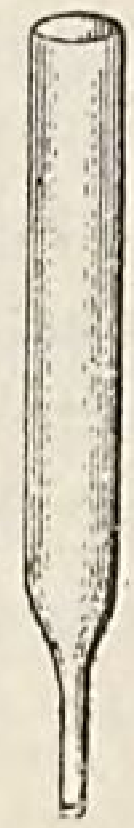
Arsensäure.

Versuch 164. — In Wasser, in welchem Arsentrioxyd suspendiert ist, leite man so lange Chlor ein, bis das Oxyd gelöst ist, und dampfe dann zur Krystallisation ein. In eine verdünnte, mit etwas Salzsäure versetzte Lösung des Produktes leite man Schwefelwasserstoff ein. Man erkläre die Vorgänge.

Reduktion von Arsentrioxyd.

Versuch 165. — In ein trockenes Rohr von schwer schmelzbarem Glas (s. Fig. 67) bringe man ein kleines Stückchen Arsentrioxyd, darüber ein Stückchen Holzkohle und erwärme gelinde. Man erkläre den Vorgang.

Fig. 67.



Arsensulfide.

Versuch 166. — In eine verdünnte Lösung von Arsentrioxyd in Salzsäure leite man Schwefelwasserstoff ein. Man filtriere den Niederschlag ab und beobachte die Einwirkung von Ammoniumsulfid auf einen Teil desselben.

Antimonsulfide.

Versuch 167. — Man bereite eine Lösung von Antimonsäure durch Behandlung von Antimon mit Königswasser, verdünne sie mit Wasser und leite Schwefelwasserstoff in dieselbe ein. Man leite ferner Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Antimonchlorid, die man durch Behandlung von Antimonglanz mit Salzsäure bereitet. Man filtriere die Niederschläge ab und beobachte die Einwirkung von Ammoniumsulfid auf dieselben.

Oxychloride des Antimons.

Versuch 168. — Eine Lösung von Antimonchlorid behandle man mit Wasser.

Basische Wismutnitrate.

Versuch 169. — Man löse etwas Wismut in Salpetersäure, dampfe ein und setze Wasser zu.

Bor.

Versuch 170. — Man bereite eine heisse Lösung von 30 g krystallisiertem Borax in 120 ccm Wasser und setze *langsam* 10 g konzentrierte Schwefelsäure zu. Während des Erkaltens krystallisiert die Borsäure aus. Woraus lässt sich schliessen, dass die Substanz, welche auskrystallisiert, kein Borax ist. Man untersuche die Löslichkeit beider Substanzen in Alkohol. Ist eine Verschiedenheit zu bemerken? Man behandle einige Krystalle Borax mit ungefähr 10 ccm Alkohol, giesse denselben ab und entzünde ihn. Mit einigen Krystallen Borsäure verfahre man ebenso. Man destilliere eine wässerige Lösung von Borsäure und untersuche, ob etwas von der Säure mit dem Wasserdampf übergeht.

Versuche zu Kapitel XIX.

Kohlenstoff. — Knochenkohlefilter.

Versuch 171. — In einen Trichter, der an der Mündung einen Durchmesser von 12 bis 15 cm hat, setze man ein Papierfilter und fülle dasselbe zur Hälfte mit Knochenkohle. Man lasse eine verdünnte Indigolösung durch das Kohlefilter laufen. Dieselbe wird farblos ablaufen. Man wiederhole den Versuch mit einer verdünnten Lackmuslösung. Wenn die Farbe nach e i n e r Filtration nicht vollständig verschwunden ist, so erwärme man und filtriere nochmals. Man kann Lösungen auch dadurch entfärben, dass man sie

einige Zeit mit etwas Knochenkohle kocht. Man entfärbe in dieser Weise je ein halbes Liter Indigolösung und Lackmuslösung. Man benutze in jedem Falle 4 bis 5 g Knochenkohle. Während des Erwärmens schüttele man die Lösungen häufig.

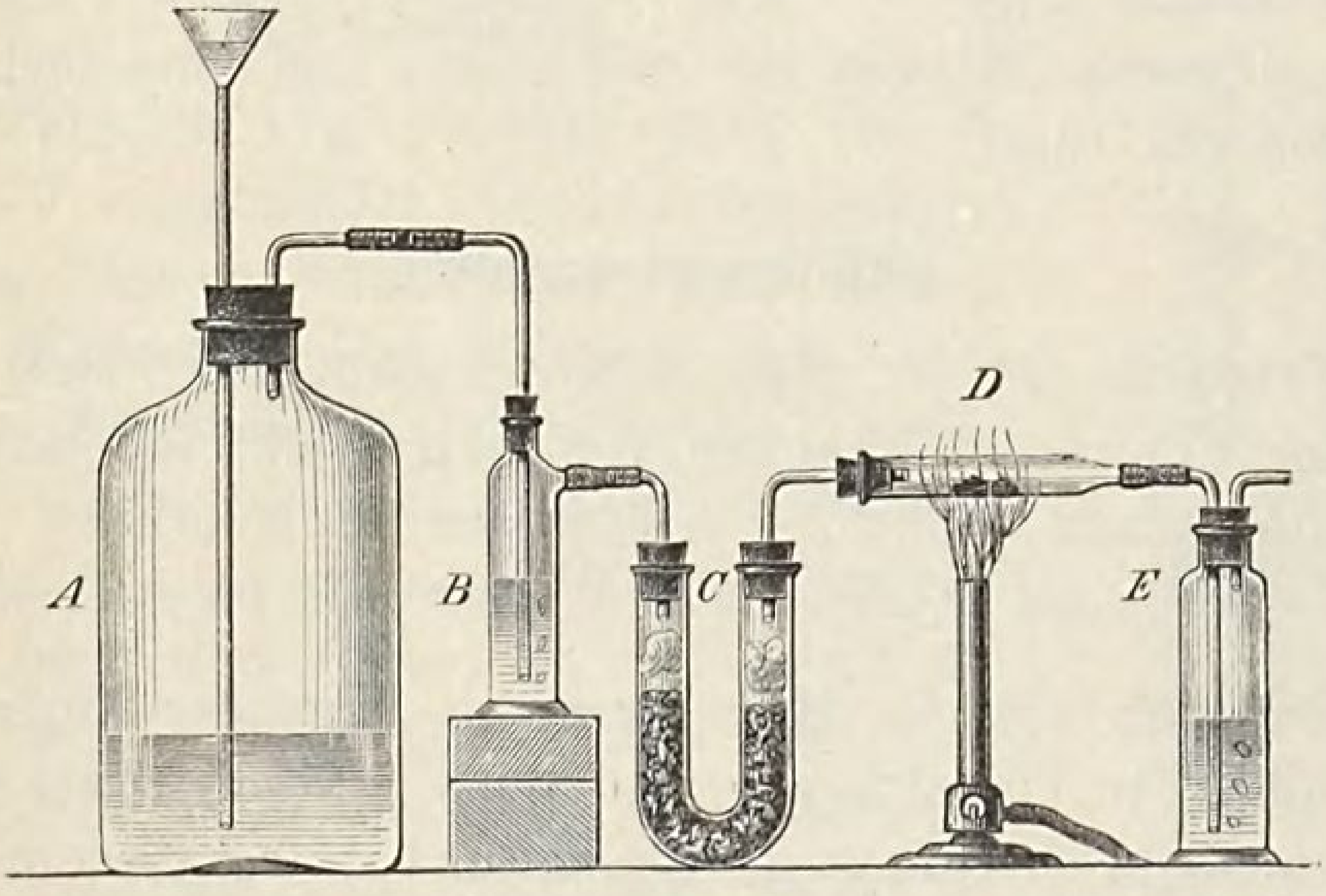
Holzkohle absorbiert Gase.

Versuch 172. — Man sammle in Glasröhren über Quecksilber etwas Ammoniakgas und etwas Kohlendioxyd an. In jedes Gas bringe man ein Stückchen Holzkohle, welches in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt worden ist, um die in den Poren desselben enthaltenen Gase auszutreiben.

Kohlenstoff vereinigt sich mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd.

Versuch 173. — Man bringe ein Stückchen Holzkohle in ein schwer schmelzbares Glasrohr, erhitze das Rohr und lasse Sauerstoff durch dasselbe strömen. Das austretende Gas lasse man in klares Kalkwasser eintreten. Die Anordnung des Apparates ist aus Fig. 68 ersichtlich.

Fig. 68.



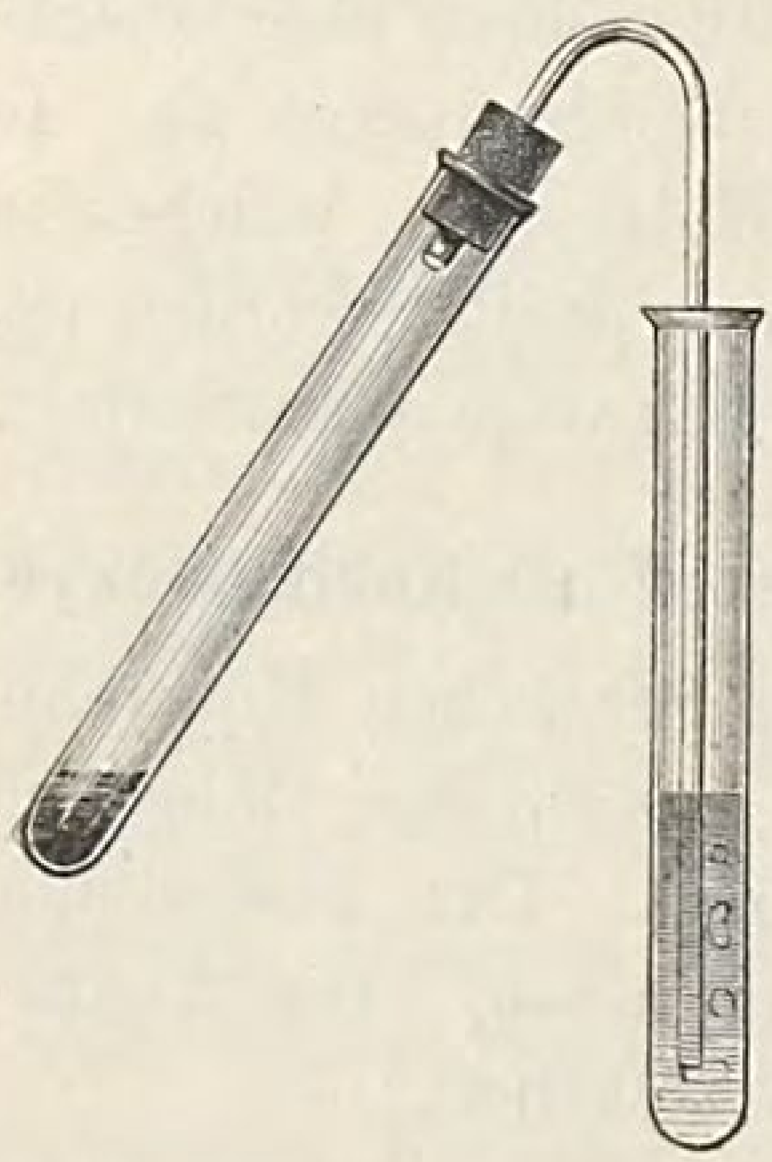
A ist eine grosse Flasche, welche Sauerstoff enthält, B ein Cylinder mit Schwefelsäure und C ein U-Rohr mit Calcium-

chlorid. D ist das Glasrohr mit der Holzkohle und E der Cylinder mit Kalkwasser. Man erkläre die stattfindenden Vorgänge.

Kohlenstoff reduziert manche Metalloxyde.

Versuch 174. — Man vermische 2 bis 3 g pulverisiertes Kupferoxyd, CuO, mit dem zehnten Teil des Gewichts Kohlenpulver und erhitze das Gemisch in einem Probierglas, welches mit einem Gasleitungsrohr versehen ist (Fig. 69).

Fig. 69.



Das entweichende Gas lasse man in Kalkwasser eintreten. Ist es Kohlendioxyd? Woraus geht hervor, dass dem Kupferoxyd Sauerstoff entzogen worden ist. Man vergleiche die im Gas zurückbleibende Substanz mit metallischem Kupfer. Man behandle beide mit Salpetersäure, mit Schwefelsäure.

Versuch 175. — Man wiederhole Versuch 165 mit etwas grösseren Mengen der Substanzen und untersuche das entweichende Gas.

Kohlenwasserstoffe.

Versuch 176. — Man bereite Sumpfgas, indem man in einer Retorte ein Gemisch von 20 g Natriumacetat, 20 g Kaliumhydroxyd und 30 g gelöschten Kalk erhitzt. Man sammle etwas von dem Gas über Wasser auf. Ist es brennbar?

Versuch 177. — Man bereite in folgender Weise Aethylengas. In eine Flasche von 2 bis 3 Liter Inhalt bringe man ein Gemisch von 25 g Alkohol und 150 g gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure. Man erwärme auf 150° bis 170° und giesse nach und nach durch ein Trichterrohr un-

gefähr 500 ccm eines Gemisches von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure nach. Man leite das Gas durch die Wasserflaschen, die der Reihe nach konzentrierte Schwefelsäure, Aetznatron und konzentrierte Schwefelsäure enthalten. Man sammle etwas von dem Gas über Wasser auf. Ist es brennbar?

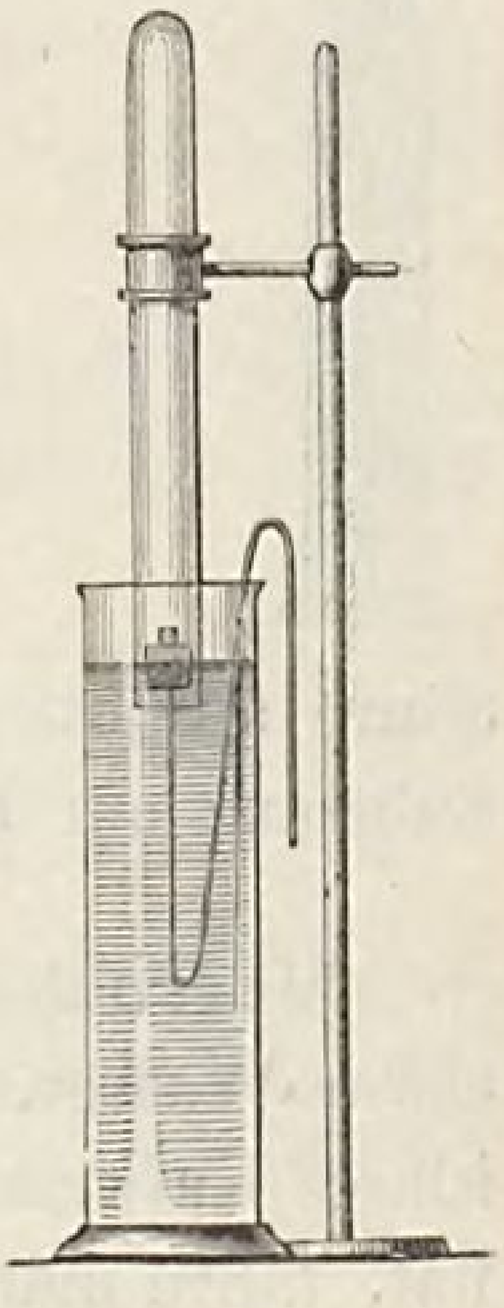
Versuche zu Kapitel XX.

Kohlendioxyd entsteht, wenn ein Karbonat mit einer Säure behandelt wird.

Versuch 178. — Man übergiesse etwas Natriumkarbonat in Probiergläsern der Reihe nach mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure. Man lasse in jedem Falle das entweichende Gas in Kalkwasser eintreten und halte in den oberen Teil des Glases ein brennendes Hölzchen. — Dieselben Versuche führe man mit kleinen Stückchen Marmor aus.

Darstellung und Eigenschaften des Kohlendioxyds.

Fig. 70.

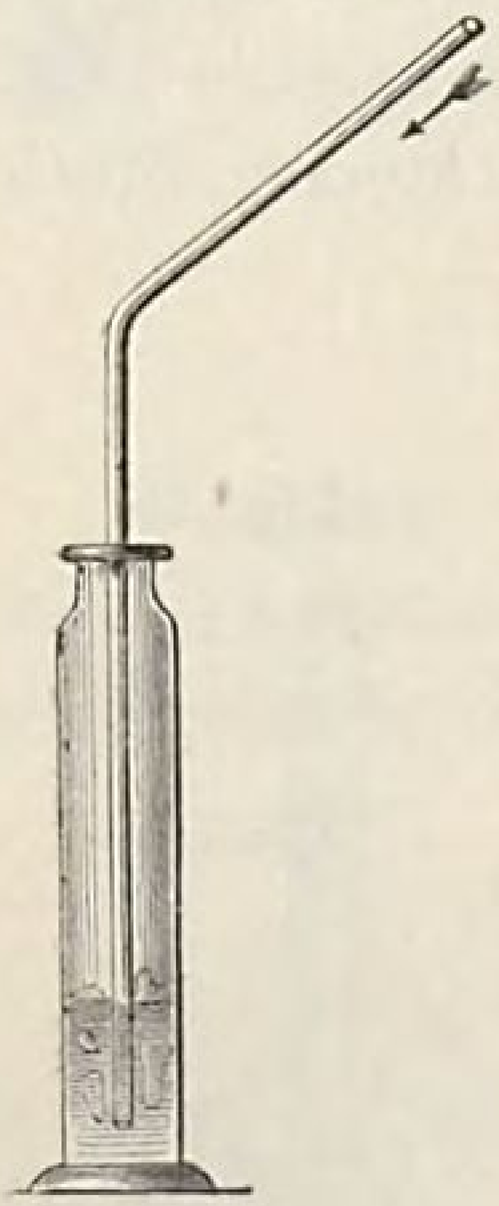


Versuch 179. — Man setze den in Fig. 70 abgebildeten Apparat zusammen. In die Flasche bringe man einige Stückchen Kalkstein oder Marmor und übergiesse dieselben mit gewöhnlicher Salzsäure. Das Gas wird durch Verdrängung der Luft aus einem mit der Mündung nach oben gerichteten Cylinder aufgefangen. Man fülle einige Cylinder oder Flaschen mit dem Gas. In eins derselben führe man der Reihe nach eine brennende Kerze, ein brennendes Hölzchen und ein Stückchen brennenden Phosphor ein. In ein

zweites Gefäss mag man eine lebende Maus setzen. Ein anderes bewege man so, als ob man Wasser aus demselben ausgiessen wollte. Man giesse das unsichtbare Gas auf die Flamme einer brennenden Kerze. Man giesse ferner das Gas aus einem Gefäss in ein anderes und mache die Anwesenheit desselben in dem zweiten Gefässe bemerkbar. Man stelle ein Becherglas auf die eine Schale einer Wage, bringe sie ins Gleichgewicht und giesse dann Kohlendioxyd in dieselbe. Wenn die Wage einigermassen empfindlich ist, wird die Schale mit dem Becherglas sinken.

Die ausgeatmete Luft enthält Kohlendioxyd.

Fig. 71.



Versuch 180. — Man lasse die ausgeatmete Luft in etwas Kalkwasser eintreten. Die Anordnung des Apparates ist in Fig. 71 abgebildet.

Bildung von Karbonaten.

Versuch 181. — Man leite in eine Lösung von Kaliumhydroxyd Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein und untersuche, ob die Lösung ein Karbonat enthält oder nicht.

Versuch 182. — Man leite Kohlendioxyd in 50 bis 100 ccm klares Kalkwasser ein. Man filtriere die weisse unlösliche Substanz ab und beobachte die Einwirkung einer Säure auf dieselbe. Woraus lässt sich schliessen, dass die Substanz ein Karbonat ist?

Versuch 183. — Man leite Kohlendioxyd zuerst durch etwas Wasser, um es zu waschen, und dann in 50 bis 100 ccm klares Kalkwasser. Nachdem sich der Niederschlag gebildet hat, fahre man noch einige Zeit mit dem Einleiten des Gases

fort. Der Niederschlag löst sich wieder auf. Man erwärme die Lösung. Was findet statt? Man erkläre die Reaktionen.

Darstellung und Eigenschaften des Kohlenoxyds.

Versuch 184. — Man bringe in eine passende Flasche 10 g krystallisierte Oxalsäure und 50 bis 60 g konzentrierte Schwefelsäure und verbinde die Flasche mit zwei Woulff'schen Flaschen, die Aetznatronlösung enthalten. Man erwärme den Inhalt der Flasche langsam und fange das entweichende Gas über Wasser auf. Man entzünde das Gas und beobachte die charakteristische blaue Flamme. Man setze eine lebende Maus in ein Gefäss, welches ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Kohlenoxyd und Luft enthält. Sie wird alsbald sterben, wenn sie nicht aus dem Gase herausgenommen wird.

Kohlenoxyd ist ein gutes Reduktionsmittel.

Versuch 185. — Man leite Kohlenoxyd durch ein Rohr von schwer schmelzbarem Glas über erhitztes Kupferoxyd. Wird das Oxyd reduziert? Wodurch macht sich die Reduktion bemerklich? Entsteht Kohlendioxyd? Wie lässt sich dasselbe nachweisen? War das benutzte Kohlenoxyd frei von Dioxyd? Wenn nicht, woraus lässt sich trotzdem schliessen, dass sich Kohlendioxyd gebildet hat?

Versuch 186. — Man leite Kohlendioxyd durch ein schwer schmelzbares Glasrohr über erhitzte Holzkohle. Was entsteht?

Versuche zu Kapitel XXI.

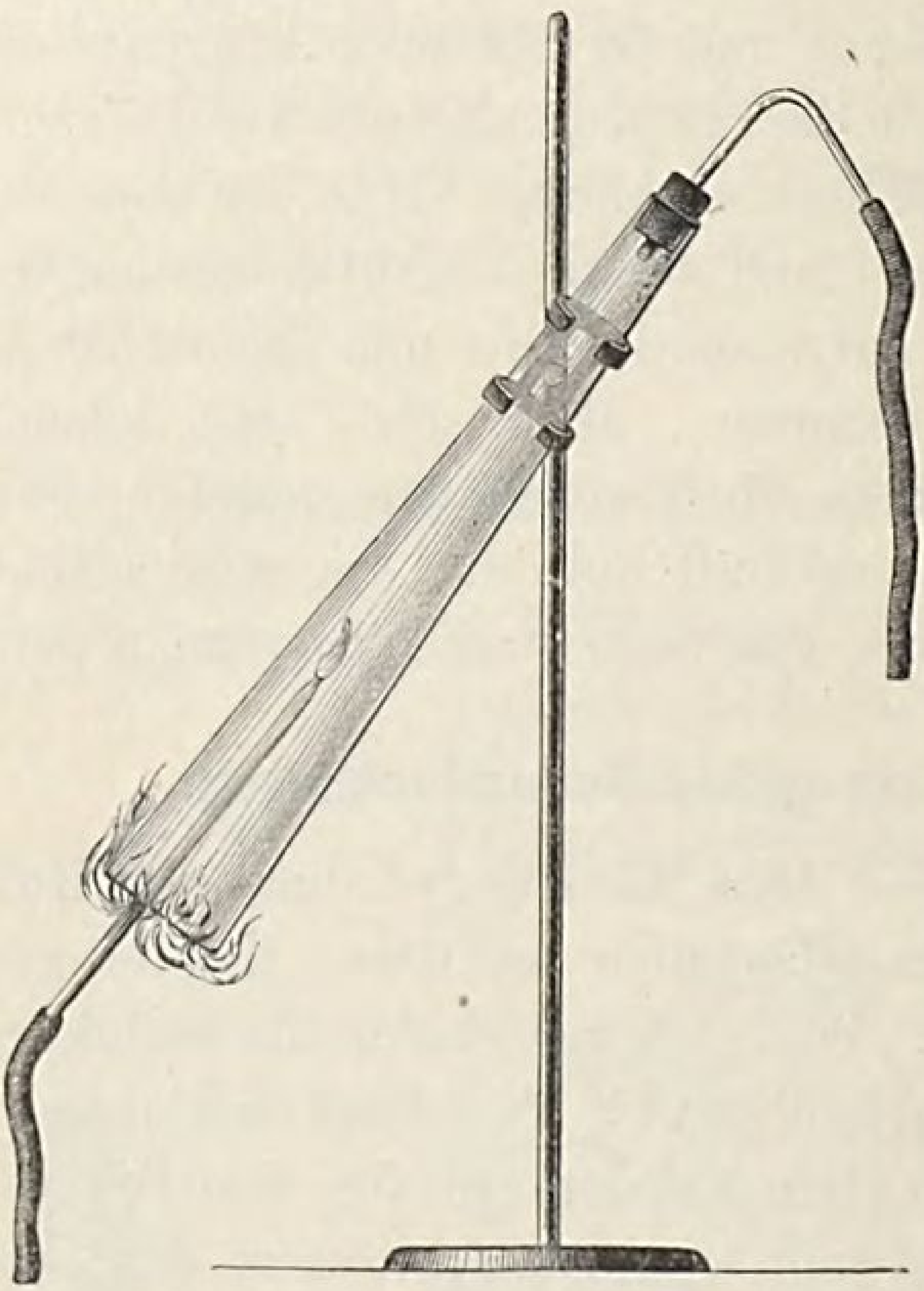
Leuchtgas.

Versuch 187. — Man erhitze in einer Retorte etwas bituminöse Kohle und fange die entweichenden Gase über Wasser auf. Sind diese Gase brennbar?

Sauerstoff brennt in einem brennbaren Gas.

Versuch 188. — Man sprenge den Hals einer geräumigen Retorte ab und verbinde das engere Ende derselben vermittelst eines durchbohrten Stopfens, eines gebogenen Glasrohrs und eines Gummischlauches mit einem Gashahn. Den Apparat stelle man in der in Fig. 72 angedeuteten Weise auf. Man öffne den Gashahn, und wenn die Luft aus dem Retortenhals ausgetrieben ist, zünde man das Gas an. Der Hals ist jetzt mit Leuchtgas gefüllt, und das Gas brennt an der Mündung des Gefässes. Führt man jetzt ein mit einer Platinspitze endigendes Rohr, aus welchem Sauerstoff ausströmt, in das Gas ein, so entzündet sich der Sauerstoff und es erscheint an der Stelle, wo der Sauerstoff ausströmt, eine Flamme. Der Sauerstoff brennt in einer Atmosphäre von Leuchtgas.

Fig. 72.

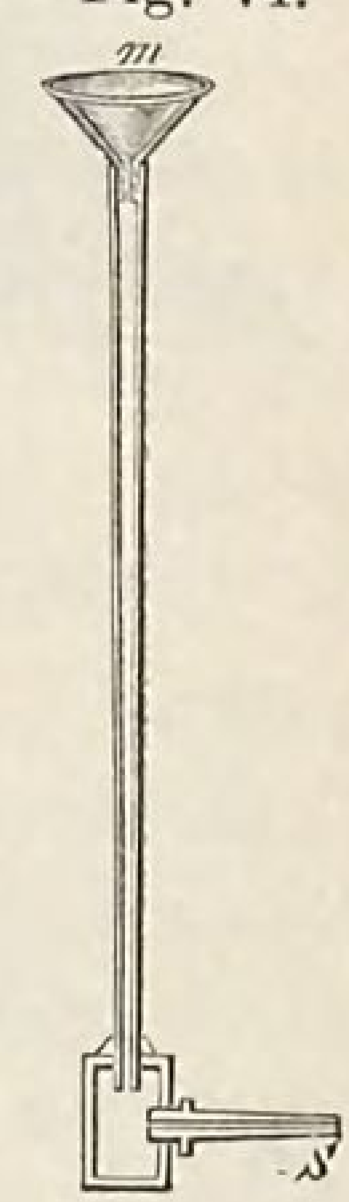


Entzündungstemperatur der Gase.

Versuch 189. — In die Flamme eines Bunsen'schen Brenners bringe man von oben her ein Stück Messing- oder Eisendrahtnetz. Die Flamme schlägt nicht durch das Drahtnetz hindurch. Dass unverbranntes Gas durch das Drahtnetz strömt, lässt sich dadurch zeigen, dass man eine Flamme

unmittelbar über das Drahtnetz hält. Das Gas entzündet sich und brennt. Das Gas wird also einfach dadurch, dass es durch das dünne Drahtnetz strömt, unter seine Entzündungstemperatur abgekühlt und es brennt oberhalb des Drahtnetzes nur dann weiter, wenn es auch hier wieder auf die Entzündungstemperatur erhitzt wird. Man lasse das Gas aus dem Bunsen'schen Brenner ausströmen, halte ein Stück Drahtnetz 4 bis 5 cm über die Oeffnung des Brenners. Man halte ein brennendes Zündhölzchen über das Drahtnetz. Das Gas brennt oberhalb, aber nicht unterhalb des Drahtnetzes. Auch in diesem Falle kann dem Gas die Wärme, welche erforderlich ist, um es auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen, nicht durch das Drahtnetz zugeführt werden. Wenn bei diesen Versuchen jedoch das Drahtnetz längere Zeit an derselben Stelle festgehalten wird, so wird es unter Umständen so stark erhitzt, dass das Gas auf der Seite, auf welcher es noch nicht brennt, auf die Entzündungstemperatur erhitzt wird. Sobald diese Temperatur erreicht ist, schlägt die Flamme durch das Drahtnetz durch.

Fig. 74.



Das Lötrohr und seine Anwendung.

Das Lötrohr, dessen man sich im chemischen Laboratorium bedient, hat gewöhnlich die in Fig. 74 abgebildete Form.

Wenn man die Flamme eines Bunsen'schen Brenners benutzt, so empfiehlt es sich, ein Messingrohr, welches oben mit einer schmalen spaltartigen Oeffnung endigt, in denselben einzuschieben (s. Fig. 75). Dieses in der Figur mit a bezeichnete Rohr reicht bis auf den Boden des Brenners und verhindert das Einströmen von Luft durch die Oeffnungen am unteren Teil des Rohrs. Nachdem man das Gas ent-

zündet hat, reguliert man den Gasstrom so, dass man eine Flamme von 4 bis 5 cm erhält. Die Spitze des Lötrohrs wird in der durch Fig. 76 angedeuteten Weise über dem Spalt in die Flamme gehalten. Durch gleichmässiges, aber nicht heftiges Blasen wird die Flamme in die Richtung der Lötrohrspitze und des geneigten Spaltes gebracht. An der Flamme lassen sich deutlich ein innerer Teil von blauer Farbe und ein äusserer Teil von anderer Farbe unterscheiden. Die Richtung, sowie die Teilung der Flamme ist in Fig. 76 angedeutet. Der äussere, mit o bezeichnete Teil der Flamme ist die *Oxydationsflamme*, der mit r bezeichnete Teil die *Reduktionsflamme*.

Fig. 75.

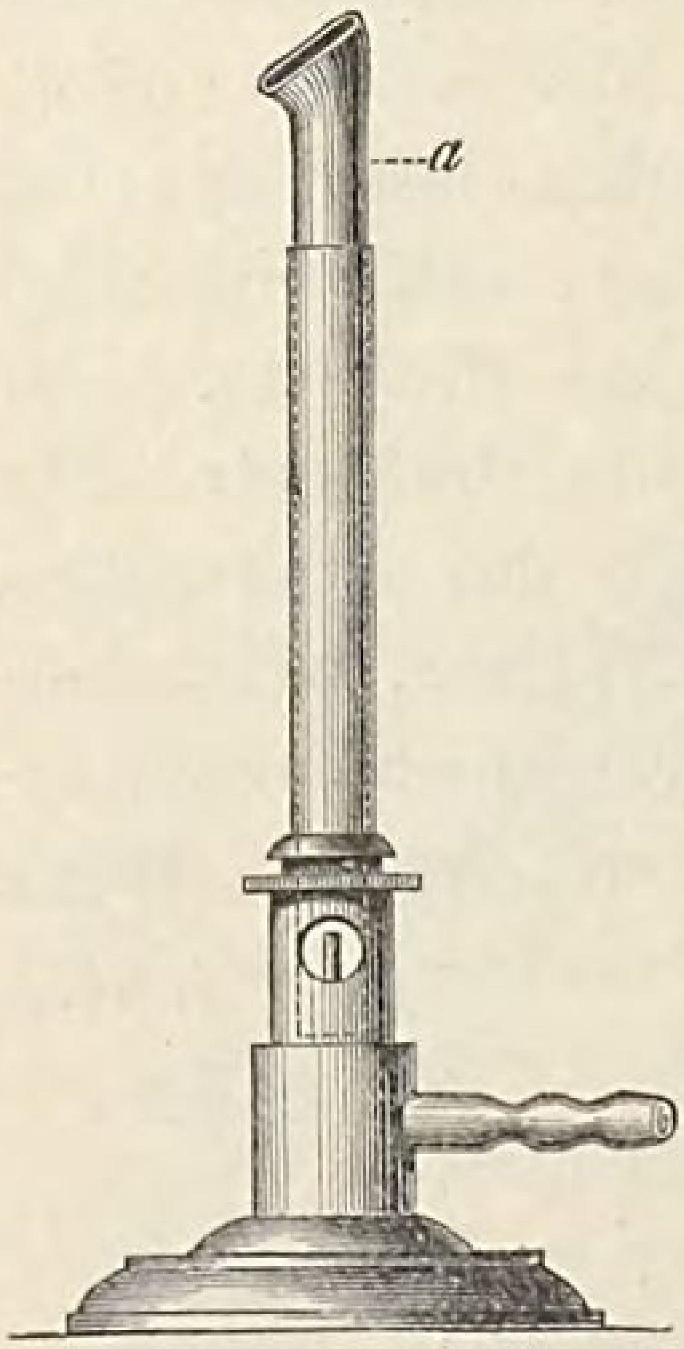
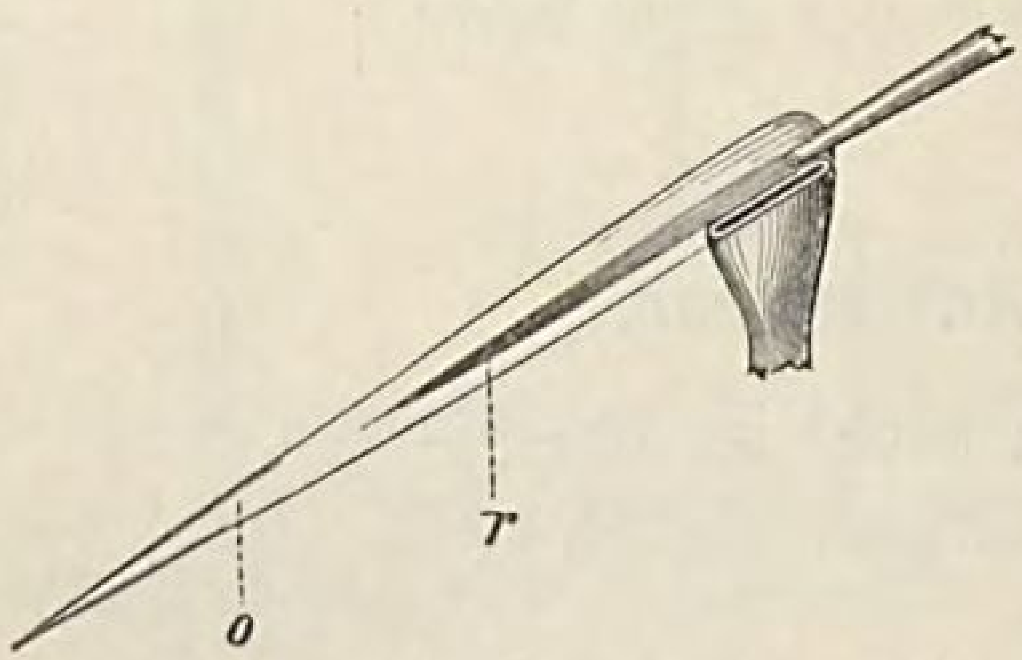


Fig. 76.



Versuch 190. — Man suche ein Stück Holzkohle aus, welches etwa 10 cm lang, je 3 cm breit und dick ist und welches eine ebene Oberfläche besitzt. Am Rande dieser ebenen Seite erzeuge man eine Vertiefung, indem man eine kleine Münze gegen die Kohle drückt und einigemal umdreht. Man mische gleiche Mengen Natriumkarbonat und Bleioxyd, bringe etwas von diesem Gemisch in die Vertiefung und erhitze es in der Reduktionsflamme des Lötrohrs. Alsbald wird man in der geschmolzenen Masse Kügelchen geschmolzenen Bleis bemerken. Nach dem Erkalten schabe man die erstarrte Substanz aus der Vertiefung heraus, bringe sie in einen kleinen Mörser,

zerreibe sie mit etwas Wasser und lese die Metallkörner aus der Masse heraus. Sind sie dehnbar oder spröde? Sind sie löslich in Salzsäure, in Salpetersäure? Bestehen sie aus metallischem Blei? Um die Wirkung der Säuren zu beobachten, bringe man die Metallkügelchen auf ein kleines trockenes Uhrglas und übergiesse sie mit einigen Tropfen Säure. Was ist aus dem Sauerstoff geworden, mit dem das Blei in dem Oxyd verbunden war? Ist es für die Ausführung des Versuchs besonders vorteilhaft, Kohle als Unterlage zu benutzen?

Versuch 191. — Man erhitze ein kleines Stückchen Blei auf Kohle in der Oxydationsflamme des Lötrohrs und beobachte die Bildung von Oxyd, welches einen Ueberzug oder Beschlag auf der Kohle bildet. Besteht eine Analogie zwischen diesem Prozess und dem Verbrennen des Wasserstoffs? Worin besteht dieselbe? Wodurch unterscheiden sich beide Vorgänge?

Fig. 77.



Versuch 192. — Man wiederhole den Versuch mit Arsen, Antimon und Wismut. Man beachte die Farbe der entstehenden Beschläge.

Versuch 193. — Man schmelze in ein Stück Glasrohr einen 8 bis 10 mm langen Platindraht ein und biege das Ende des Drahtes zu einer kleinen Oese um (Fig. 77). Man erhitze die Oese in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners und tauche sie dann in pulverisiertes Phosphorsalz (Natriumammoniumphosphat). Man erhitze das Salz in der Oxydationsflamme des Lötrohrs, bis in der Oese eine durchsichtige Perle entstanden ist. Welche Veränderungen haben stattgefunden und woraus besteht die Perle? Man bringe ein kleines Partikelchen einer Manganverbindung mit der Perle in Berührung und erhitze sie von neuem. Was

für eine Veränderung erleidet sie? Denselben Versuch führe man mit einer Kobaltverbindung, mit einer Kupferverbindung und mit einer Eisenverbindung aus. Man wiederhole die Versuche, benutze aber Borax statt Phosphorsalz. Man erkläre alle bei diesen Versuchen stattfindenden Vorgänge.

Cyan.

Versuch 194. — Man bereite Kaliumcyanid durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid in einem eisernen Tiegel.

Versuch 195. — Man stelle Cyan durch Erhitzen von Cyanquecksilber dar. *Cyan ist giftig.* Man entzünde das Gas.

Versuch 196. — Einen Teil des durch Vers. 194 gewonnenen Kaliumcyanids verwandle man in Kaliumcyanat. Man schmelze zu diesem Zwecke das Cyanid in einem eisernen Tiegel und füge unter Umrühren das vierfache Gewicht Mennige hinzu. Dann setze man den Tiegel wieder kurze Zeit in den Ofen. Wenn sich das Blei zu Boden gesetzt hat, giesse man die Masse auf einen glatten Stein. Man zerkleinere die erstarrte Masse und ziehe das Cyanat mit Alkohol aus.

Versuche zu Kapitel XXII.

Silicium.

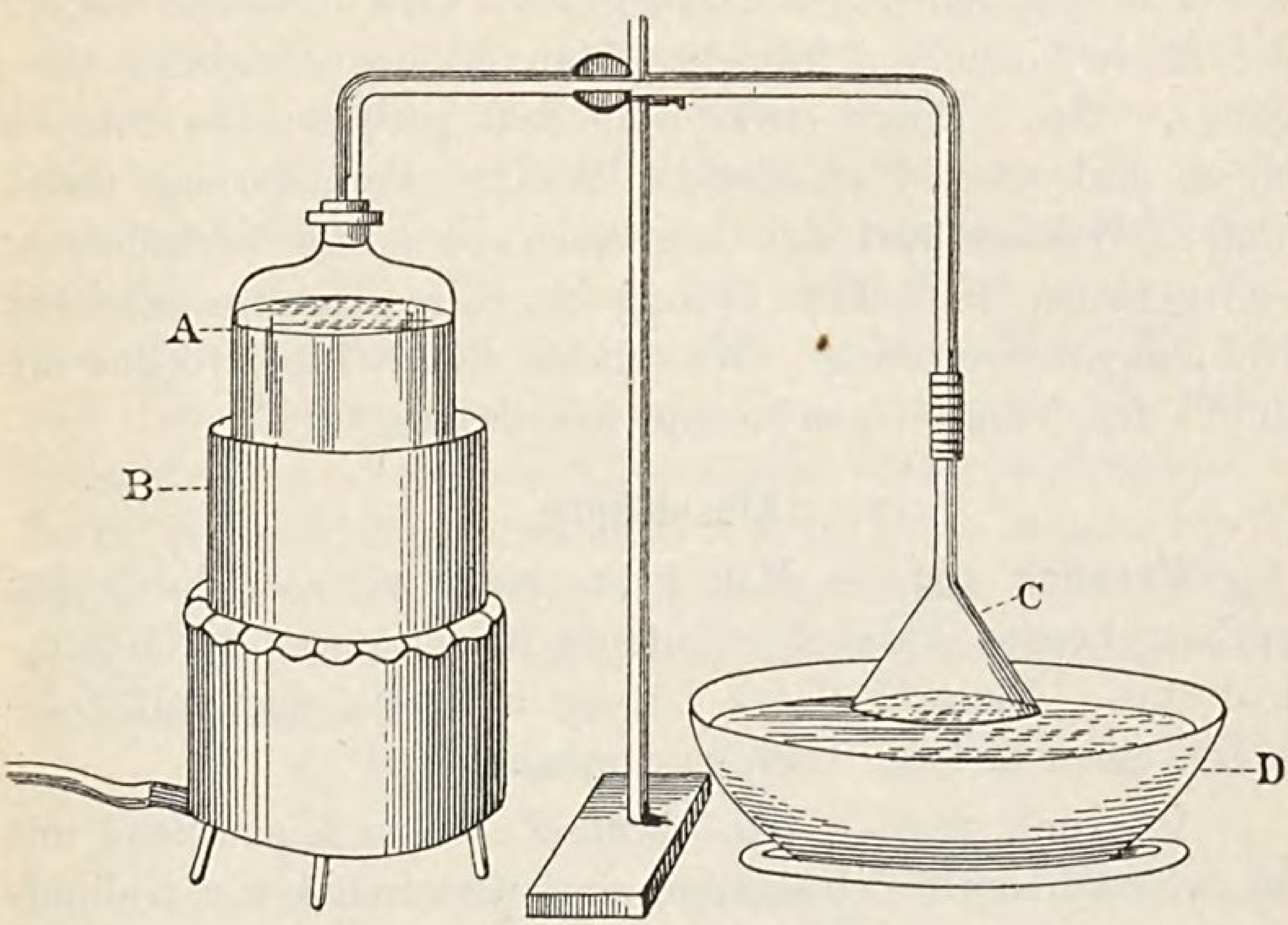
Versuch 197. — Man vermische 1 Teil in Stücke zerschnittenes Natrium mit 3 Teilen Natriumfluosilikat (nach Vers. 198 zu bereiten). Man werfe das Gemisch auf einmal in einen hessischen Tiegel, der in einem Ofen auf helle Rotglut erhitzt ist, füge unmittelbar 9 Teile granuliertes Zink und eine Schicht entwässertes Natriumchlorid zu. Dann bedecke man den Tiegel und lasse das Feuer ausbrennen. Nach dem Erkalten wird der Zinkregulus, welcher das Silicium enthält, von der Schlacke getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Salzsäure behandelt. Das Zink löst sich auf und das Silicium bleibt ungelöst. Dieses wird wieder mit Wasser

gewaschen, mit Salpetersäure erwärmt und wieder mit Wasser gewaschen. Man erhält auf diese Weise Krystalle von Silicium, die zuweilen sehr schön sind. Man erhitze etwas Silicium in der Luft. Man prüfe die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf dasselbe.

Siliciumtetrafluorid und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Versuch 198. — Man setze den in Fig. 78 abgebildeten Apparat zusammen. A ist eine Flasche von ungefähr

Fig. 78.



2 l Inhalt (wie sie zum Transport von Säuren benutzt werden). Diese Flasche ist bis ungefähr zwei Drittel mit abwechselnden Schichten von Sand und Flussspatpulver gefüllt, die mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet sind. Die Flasche wird in das tiefe Sandbad B gesetzt und durch ein weites Glasrohr mit dem Trichter C verbunden, der in das Wasser in der grossen Abdampfschale D ganz wenig unter die Oberfläche eintaucht. Das Sandbad wird jetzt gelinde

erwärmt. Es entwickelt sich Siliciumtetrafluorid, welches durch das Wasser unter Bildung von Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Die erstere scheidet sich aus, während sich die letztere im Wasser löst. Die Kieselsäure muss man von Zeit zu Zeit vermittelst eines gebogenen Glasstabes von der Mündung des Trichters entfernen, damit sich derselbe nicht verstopft. Nach beendigter Reaktion filtriere man die Lösung von der Kieselsäure ab. Den vierten Teil giesse man ab, und zu dem Rest füge man langsam soviel Natriumkarbonatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Dann setze man das letzte Viertel der Säure hinzu und filtriere. Man erkläre sämtliche Vorgänge. Man erhitze etwas von dem getrockneten Salz in einem bedeckten Platintiegel. Welche Veränderung findet statt? Woraus lässt sich schliessen, dass die Veränderung stattgefunden hat? Eine Lösung des Salzes versetze man mit Kaliumhydroxydlösung. Was findet statt? Man trockne die durch den Versuch gewonnene Kieselsäure.

Kieselsäure.

Versuch 199. — Man koche etwas von der durch den vorhergehenden Versuch erhaltenen Kieselsäure mit Natriumhydroxyd. Einen Teil der Lösung behandle man mit Salzsäure, einen anderen mit Ammoniumchlorid.

Versuch 200. — Man vermische etwas feinen Sand mit der vierfachen Gewichtsmenge eines Gemisches von Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat. Man erhitze das Gemisch in einem Platintiegel in der Flamme der Gebläselampe, bis die Masse vollständig geschmolzen ist. Dann giesse man sie auf einen Stein, lasse sie erkalten, zerkleinere sie und behandle sie mit Wasser.

Versuch 201. — Eine Lösung der durch den vorhergehenden Versuch gewonnenen Silikate von Natrium und Kalium behandle man mit etwas Schwefelsäure oder Salz-

säure. Es scheidet sich eine gallertartige Masse aus. Dieselbe ist Kieselsäure. Ein Teil der Säure bleibt in Lösung. Wenn man die Lösung zur Trockne eindampft und den Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, so wird sämtliche Kieselsäure unlöslich.

Versuche zu Kapitel XXIV.

Chloride, Bromide und Jodide.

Versuch 202. — Man löse einen kleinen Krystall von Silbernitrat in reinem Wasser. Einen Teil dieser Lösung versetze man in einem Probierglas mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure. Die ausgeschiedene weisse Substanz ist Silberchlorid, AgCl. Einen anderen Teil der Lösung versetze man mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Natriumchlorid, NaCl. Der weisse Niederschlag ist ebenfalls Silberchlorid. Zu jedem der beiden Niederschläge füge man soviel Ammoniak, dass er sich wieder auflöst. Versetzt man diese Lösungen wieder mit einer hinreichenden Menge Salzsäure, so wird das Silberchlorid wieder ausgeschieden. Beide Niederschläge verändern, dem Licht ausgesetzt die Farbe und werden schliesslich dunkelviolett. Die stattfindenden Reaktionen werden durch die beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3,$$
$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3.$$

Im ersten Fall entsteht freie Salpetersäure, im zweiten findet die Vertauschung der beiden Metalle statt. Ausser dem unlöslichen Silberchlorid entsteht lösliches Natriumnitrat. Wenn Ammoniak zugesetzt wird, so bildet dasselbe mit dem Silberchlorid eine in Wasser lösliche Verbindung. Wird zu dieser Lösung eine Säure hinzugefügt, so verbindet sich dieselbe mit dem Ammoniak und das unlösliche Silberchlorid wird wieder ausgeschieden.

Von der Bildung unlöslicher Verbindungen macht man

in der analytischen Chemie ausgedehnten Gebrauch, um die Anwesenheit gewisser Substanzen zu entdecken. Unlöslich sind nur die Chloride von Silber, Blei und Quecksilber *). Wenn daher in einer Lösung auf Zusatz von Salzsäure oder einem löslichen Chlorid ein Niederschlag entsteht, so muss die Lösung eins oder mehrere der Metalle Silber, Blei und Quecksilber enthalten. Wenn man die Verschiedenheiten in den Eigenschaften dieser Chloride berücksichtigt, ist es leicht zu entscheiden, aus welchem der Niederschlag besteht.

Hydroxyde.

Versuch 203. — Einige Stücke frisch gebrannten Kalk übergiesse man mit soviel kaltem Wasser, dass sie von demselben bedeckt sind. Der unter dem Namen des Kalklöschens bekannte Vorgang wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Versuch 204. — Eine kleine Menge einer verdünnten Lösung von Magnesiumsulfat versetze man mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron. Der weisse Niederschlag ist Magnesiumhydroxyd. [Lässt sich erwarten, dass dieser Niederschlag in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure löslich ist?] Die Antwort ergibt sich aus folgenden Betrachtungen. Durch Einwirkung von Säuren auf Hydroxyde entstehen Salze. Magnesiumsulfat ist ein lösliches Salz. Die einzigen unlöslichen Chloride sind die von Silber, Blei und Quecksilber. Alle Nitrate sind löslich.

In der Lösung eines Eisensalzes erzeugt Natriumhydroxyd einen Niederschlag von Eisenhydroxyd:

$$FeCl_3 + 3NaOH = FeO_3H_3 + 3NaCl.$$

Versuch 205. — Eine verdünnte Lösung von Ferri-

*) Quecksilber bildet zwei Chloride, aber nur eins derselben, das Merkurochlorid, ist unlöslich.

chlorid versetze man mit Aetznatron. Der rötliche Niederschlag, welcher entsteht, ist Ferrihydroxyd. [Ist zu erwarten, dass der Niederschlag in Salzsäure und in Salpetersäure löslich ist? Man prüfe beides. Ist er in Schwefelsäure löslich?]

Versuch 206. — Die Lösung eines Aluminiumsalzes versetze man mit Natriumhydroxyd. Nachdem der Niederschlag entstanden ist, fahre man mit dem Hinzufügen von Natriumhydroxyd fort. Aehnliche Versuche führe man mit einem Chromsalz und mit einem Bleisalz aus. Man koche jede der erhaltenen Lösungen. Man behandle eine Lösung von Kupfersulfat mit Natriumhydroxyd und erwärme den Niederschlag mit der Flüssigkeit.

Sulfate.

Versuch 207. — Man bereite verdünnte Lösungen von Bariumchlorid, Bleinitrat und Strontiumnitrat. Eine kleine Menge von jeder dieser Lösungen versetze man in einem Probierglas mit etwas Schwefelsäure. [Was bleibt in Lösung?] Man bereite eine etwas konzentrierte Lösung von Calciumchlorid und versetze sie mit Schwefelsäure. [Was enthält die Lösung?] Man setze mehr Wasser hinzu und beobachte, ob sich der Niederschlag löst. Die Formeln von Bariumchlorid, Bleinitrat und Strontiumnitrat sind beziehungsweise $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$. Man drücke die Reaktionen durch Gleichungen aus. Die Lösung irgend eines löslichen Sulfats erzeugt in den drei Salzlösungen dieselben Niederschläge wie Schwefelsäure. Die Sulfate von Eisen, Kupfer, Natrium und Kalium sind löslich. Man bereite verdünnte Lösungen dieser Salze und giesse jede derselben zu einer Lösung von Bariumchlorid, Bleinitrat und Strontiumnitrat. Die Formeln von Eisensulfat, Kupfersulfat, Natriumsulfat und Kaliumsulfat sind beziehungsweise $FeSO_4$, $CuSO_4$, Na_2SO_4 und K_2SO_4. Man drücke die bei den beschriebenen Versuchen stattfindenden Reaktionen durch Gleichungen aus. Der

Vorgang besteht in allen Fällen in einer Vertauschung der Metalle. Wenn z. B. das lösliche Eisensulfat mit dem löslichen Bariumchlorid zusammengebracht wird, so entsteht das unlösliche Bariumsulfat und das lösliche Eisenchlorid:

$$FeSO_4 + BaCl_2 = FeCl_2 + BaSO_4.$$

Reduktion von Sulfaten zu Sulfiden.

Versuch 208. — Ein befeuchtetes Gemisch von Natriumsulfat und feinem Holzkohlenpulver erhitze man einige Zeit in der Reduktionsflamme. Nach dem Erkalten kratze man das Salz von der Kohle ab, löse es in einigen Kubikcentimetern Wasser und filtriere durch ein kleines Filter. Wenn die Reduktion stattgefunden hat, so muss die Lösung Natriumsulfid, Na_2S, enthalten. Ein lösliches Sulfid erzeugt in der Lösung eines Kupfersalzes einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfid. Man versetze daher mit der erhaltenen Lösung, ebenso mit der Lösung des Sulfats, welches zur Darstellung derselben diente, eine Kupferlösung.

Karbonate.

Versuch 209. — Die Darstellung von Karbonaten durch Hinzufügen von löslichen Karbonaten zu den Lösungen von Salzen solcher Metalle, deren Karbonate unlöslich sind, wird durch die folgenden Versuche erläutert. Man bereite Lösungen von Kupfersulfat, Eisensulfat, Bleinitrat, Silbernitrat, Calciumchlorid und Bariumchlorid. Jede dieser Lösungen versetze man mit der Lösung eines löslichen Karbonats, z. B. Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat oder Ammoniumkarbonat. Man beobachte in jedem Falle die Wirkung. Man filtriere die Niederschläge ab und weise nach, dass sie aus Karbonaten bestehen. Dies kann dadurch geschehen, dass man sie mit verdünnten Säuren behandelt, durch die sie unter Entwickelung von Kohlendioxyd zersetzt werden. Das letztere kann durch Einleiten in Kalkwasser nachgewiesen werden.

Die in der angegebenen Weise dargestellten unlöslichen Karbonate von Kupfer und Blei sind basische Karbonate, die von Silber, Calcium und Barium sind die normalen Karbonate, Ag_2CO_3, $BaCO_3$ und $CaCO_3$.

Versuche zu Kapitel XXV.

Kaliumsalze.

Versuch 210. — Um Kaliumjodid aus Jod und Kaliumhydroxyd zu bereiten, verfahre man in folgender Weise. Man löse 15 g Hydroxyd in 100 cc Wasser und bringe die Hälfte dieser Lösung in einer Abdampfschale mit 30 g Jod zusammen. Dann füge man langsam den Rest der Flüssigkeit zu, bis die Farbe verschwindet. Man dampfe die Lösung zur Syrupdicke ein, setze 1 g feines Holzkohlenpulver zu, mische und dampfe zur Trockne ein. Der Rückstand wird dann in einem eisernen Gefäss zur Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten extrahiere man mit Wasser.

Versuch 211. — Kaliumjodid kann auch in der folgenden Weise dargestellt werden. Man bringe in einer Abdampfschale 200 g Wasser, 10 g Eisenfeile und 40 g Jod zusammen, mische und erwärme gelinde. Wenn die Lösung grün geworden ist, dekantiere, filtriere und wasche man. Sodann erhitze man die Flüssigkeit fast bis zum Sieden, setze nach und nach eine Lösung von 35 g Kaliumkarbonat in 100 g Wasser zu, filtriere, wasche und verdampfe.

Versuch 212. — Man löse 50 g Kaliumkarbonat in 500 bis 600 ccm Wasser. Man erwärme in einem eisernen oder silbernen Gefäss zum Sieden und setze nach und nach soviel gelöschten Kalk zu, als man aus 25 bis 30 g gutem gebranntem Kalk erhält. Während der Operation muss die Masse mit einem eisernen Spatel umgerührt werden. Nachdem die Lösung erkaltet ist, ziehe man sie vermittelst eines Hebers in eine Flasche ab. Diese Flüssigkeit kann bei Versuchen benutzt werden, bei denen Aetzkali gebraucht wird.

Versuch 213. — Man mische 15 g Kaliumnitrat und 2.5 g Holzkohlenpulver und entzünde das Gemisch.

Versuch 214. — Man behandle etwas Kohlenasche mit Wasser, filtriere und prüfe die Flüssigkeit mit rotem Lackmuspapier. Man dampfe zur Trockne ein. Woraus lässt sich schliessen, dass der Rückstand Kaliumkarbonat enthält?

Natriumsalze.

Versuch 215. — Man bereite eine übersättigte Lösung von Natriumsulfat durch Erwärmen eines Ueberschusses des Salzes mit Wasser von 33°. Man filtriere die Lösung in kleine Flaschen und verkorke dieselben. Wenn man die Korke entfernt und die Gefässe schüttelt, so krystallisiert das Salz plötzlich aus.

Versuch 216. — Man leite Kohlendioxyd in eine starke Ammoniaklösung (ungefähr 100 ccm) ein, bis nichts mehr absorbiert wird. Man erhält auf diese Weise eine Lösung von saurem Ammoniumkarbonat. Diese giesse man zu einer konzentrierten Lösung von Natriumchlorid so lange als ein Niederschlag entsteht. Man filtriere denselben ab und trockne ihn auf Filtrierpapier. Man erhitze etwas von dem trockenen Salz und ermittele, ob das entweichende Gas Kohlendioxyd ist. Wenn kein Gas mehr entweicht, lasse man erkalten und untersuche den Rückstand.

Versuch 217. — Man bereite in folgender Weise Ammoniumsulfid. Man teile eine gegebene Menge Ammoniaklösung in zwei gleiche Teile, sättige den einen Teil mit Schwefelwasserstoff und giesse ihn mit dem anderen zusammen.

Versuche zu Kapitel XXVI.

Calciumsalze.

Versuch 218. — Man löse 10 bis 20 g Kalkstein oder Marmor in gewöhnlicher Salzsäure, filtriere und dampfe zur

Trockne ein. Einige Stückchen des Rückstandes setze man der Luft aus.

Magnesium und Magnesiumsalze.

Versuch 219. — Man bereite in folgender Weise wasserfreies Magnesiumchlorid. Man löse 108 g *Magnesia usta* in gewöhnlicher Salzsäure, schüttele die Lösung mit einem Ueberschuss von Magnesia, um Eisen und Aluminium zu entfernen, filtriere, setze 400 g Ammoniumchlorid zu und dampfe unter beständigem Umrühren zur Trockne ein. Das so erhaltene Doppelsalz muss so lange getrocknet werden, bis eine Probe desselben kein Wasser mehr abgibt, wenn man sie in einem Probierglas erhitzt. Das trockene Salz wird dann in einem Tiegel so lange geglüht, bis kein Ammoniumchlorid mehr entweicht. Die geschmolzene Masse, welche wasserfreies Magnesiumchlorid ist, wird dann auf einen Stein ausgegossen, zerkleinert und eine trockene Flasche mit gut schliessendem Stopfen gebracht.

Versuch 220. — Einen Teil eines Gemisches von Natriumchlorid und Kaliumchlorid, welches man durch Zusammenschmelzen beider Salze und Zerkleinern der Masse bereitet hat, mische man mit 6 Teilen wasserfreiem Magnesiumchlorid, 1 Teil Flussspatpulver und 1 Teil Natrium. Man werfe das Gemisch auf einmal in einen Tiegel, der in einem Ofen auf Rotglut erhitzt ist, und bedecke denselben. Nach einigen Augenblicken hört man ein eigentümliches Geräusch, und dies zeigt an, dass die Reaktion stattgefunden hat. Dann nehme man den Tiegel aus dem Ofen und rühre die Flüssigkeit, welche er enthält mit dem Rohr einer Thonpfeife um. Hierdurch bewirkt man, dass sich die Metallteilchen zu einer einzigen kugelförmigen Masse vereinigen. Nach dem Erkalten zerschlage man den Tiegel, trenne die Metallmasse von der Schlacke und wasche sie schnell mit Salzsäure, um die Oberfläche zu reinigen. Wenn man die

Schlacke mit dem vierten Teil der zuerst angewandten Menge Natrium zusammenschmilzt, so erhält man ein zweites, etwas kleineres Stück Magnesium.

Versuche zu Kapitel XXVII.

Aluminiumchlorid.

Versuch 221. — Aluminiumchlorid wird in folgender Weise dargestellt. Man vermische Aluminiumoxyd mit Stärkekleister, forme aus der Masse Kugeln von etwa 1 cm Durchmesser, bringe diese in einen Tiegel und glühe sie in einem Ofen. Dann bringe man sie in ein Porzellanrohr, erhitze sie in demselben auf Rotglut und lasse zugleich trockenes Chlor durch das Rohr strömen. Das Chlorid wird in den vorderen Teil des Rohrs oder, wenn die Hitze genügend ist, in eine Vorlage sublimieren. Es kann durch Sublimation über erhitztes Eisen oder Aluminium gereinigt werden.

Versuche zu Kapitel XXVIII.

Kupfer und Kupfersalze.

Versuch 222. — Cuprochlorid wird am besten in folgender Weise bereitet. Man sättige eine Lösung von 1 Teil Natriumchlorid und $2^1/_8$ Teilen krystallisiertem Kupfersulfat mit Schwefeldioxyd. Man filtriere und wasche mit Essigsäure.

Silber und Silbersalze.

Versuch 223. — Man löse eine kleine Silbermünze (20 oder 50 Pfennig) in verdünnter Salpetersäure, verdünne die Lösung mit Wasser auf 200 bis 300 ccm und versetze sie mit einer Lösung von Kochsalz so lange bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man filtriere das weisse Silberchlorid ab und wasche es mit heissem Wasser. Man trockne den Niederschlag, indem man den Trichter samt dem Filter mit dem Niederschlag in ein Luftbad setzt und auf ungefähr 110°

erhitzt. Das trockene Chlorid bringe man in einen Porzellantiegel und erwärme denselben gelinde über einer kleinen Flamme, bis das Chlorid geschmolzen ist. Das erkaltete Chlorid bedecke man mit einem passend zugeschnittenen Stück Zinkblech, giesse etwas Wasser und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu und lasse das Ganze 24 Stunden stehen. Das Silberchlorid wird unter Bildung von Zinkchlorid zu Silber reduziert:

$$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag.$$

Man nehme das Zink heraus, wasche das Silber mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser. Man löse das Silber in verdünnter Salpetersäure und dampfe auf dem Wasserbad zur Trockne ein, um alle Salpetersäure zu vertreiben. Den Rückstand löse man in Wasser auf und die Lösung bewahre man in einem dunkelfarbigen oder in dunkles Papier eingewickelten Glase auf.

Versuch 224. — Zu einer Lösung von ungefähr 5 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser bringe man einige Tropfen Quecksilber und lasse sie stehen. Nach einigen Tagen wird sich das Silber in schönen Krystallen (sogenannter Silberbaum) ausgeschieden haben.

Versuche zu Kapitel XXIX.

Zink und Zinksalze.

Versuch 225. — Man erhitze ein kleines Stückchen Zink auf Kohle in der Oxydationsflamme des Lötrohrs. Man bemerkt weisse Dämpfe von Zinkoxyd *(lana philosophica)* und auf der Kohle entsteht ein Beschlag, der heiss gelb ist und während des Erkaltens weiss wird.

Versuch 226. — Man löse etwas Zinkstaub in einer Lösung von Natriumhydroxyd und beobachte, ob Wasserstoff entweicht.

Quecksilber und Quecksilbersalze.

Versuch 227. — Man bereite eine Lösung von Merkuronitrat, indem man einen Ueberschuss von Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur mit nicht zu starker Salpetersäure behandelt. Mit dieser Lösung studiere man das Verhalten der Merkurosalze.

Versuch 228. — Man erhitze eine Lösung von Merkuronitrat zum Sieden, setze einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu und koche nochmals. Mit dieser Lösung studiere man das Verhalten der Merkurisalze.

Versuche zu Kapitel XXX.

Zinn und Zinnverbindungen.

Versuch 229. — Man löse Zinn in Salzsäure und lasse das Produkt krystallisieren.

Versuch 230. — Man leite trockenes Chlor über granuliertes Zinn. Zur Ausführung des Versuches bediene man sich des in Fig. 64 (S. 918) abgebildeten Apparates. Man destilliere das Produkt nochmals, behandle einen Teil der Flüssigkeit mit Wasser und koche.

Blei und Bleiverbindungen.

Versuch 231. — Man stelle Bleichlorid und Bleijodid dar und lasse das erstere aus Wasser krystallisieren.

Versuch 232. — Man stelle Bleisesquioxyd dar, indem man Bleiacetat und Natriumhydroxyd zusammenbringt und die Lösung mit einer Lösung von Natriumhypochlorit behandelt.

Versuch 233. — Man behandle etwas Mennige mit verdünnter Salpetersäure. Man filtriere, wasche und behandle die auf dem Filter zurückbleibende Substanz mit Salzsäure.

Versuche zu Kapitel XXXI.

Chromsäure und die Chromate.

Versuch 234. — Man pulverisiere etwas Chromeisenstein sehr fein und vermische 3 g des Pulvers mit je 3 g Kaliumkarbonat und Kaliumnitrat. Man erhitze das Gemisch in einem Tiegel einige Zeit zum Schmelzen, lasse erkalten und behandle die Masse mit Wasser. Die Lösung enthält Kaliumchromat.

Versuch 235. — Die durch den vorhergehenden Versuch erhaltene Lösung von Kaliumchromat versetze man mit Salpetersäure, um das nicht veränderte Kaliumkarbonat zu zersetzen, und gebe der Flüssigkeit eine saure Reaktion. Die Farbe wird sich von gelb in rot verwandeln. Durch die rote Farbe wird die Gegenwart des Dichromats angezeigt.

Versuch 236. — Man behandle eine Lösung von 10 bis 20 g Kaliumdichromat mit Kaliumhydroxyd, bis die Farbe rein gelb wird. Dann dampfe man zur Krystallisation ein.

Versuch 237. — Man bereite eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumdichromat und giesse sie in das anderthalbfache ihres Volums konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten filtriere man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Trioxyd durch Glaswolle ab.

Versuch 238. — Zu einer Lösung von Kaliumdichromat setze man etwas Salzsäure und etwas Alkohol zu. Wenn man kocht, wird der Alkohol oxydiert und die Lösung enthält jetzt Chromchlorid.

Versuche zu Kapitel XXXII.

Mangan und Manganverbindungen.

Versuch 239. — Man stelle etwas Manganochlorid durch Behandlung von Mangandioxyd mit Salzsäure dar und lasse das Salz krystallisieren. Ebenso bereite man etwas Mangano-

sulfat durch Erwärmen von Mangandioxyd mit Schwefelsäure. Man benutze diese Lösungen, um das Verhalten der Manganosalze zu studieren.

Versuch 240. — In einem kleinen Porzellantiegel erhitze man ein Gemisch von 5 g Mangandioxyd, 5 g Kaliumhydroxyd und 2.5 g Kaliumchlorat. Wenn die Masse eine grüne Farbe angenommen hat, löse man sie in Wasser und koche die Lösung, oder man leite Kohlendioxyd durch die Lösung, ohne zu kochen.

Versuche zu Kapitel XXXIII.

Eisen und Eisenverbindungen.

Versuch 241. — Man bereite Ferrichlorid durch Erhitzen von Eisendraht der reinsten Sorte in einem Chlorstrom. Eine Lösung von Ferrichlorid bereite man durch Lösen von Eisen in Salzsäure und Oxydation der Lösung mit Salpetersäure.

Versuch 242. — Man bereite Ferrosulfat durch Lösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation. Man löse äquivalente Mengen Ferrosulfat und Ammoniumsulfat und dampfe zur Krystallisation ein.

Versuch 243. — Man löse Ferrihydroxyd in Schwefelsäure und dampfe die Lösung zur Trockne ein.

Versuche zu Kapitel XXXIV.

Platin.

Versuch 244. — Man bereite eine Lösung von Platinchlorid in folgender Weise. Man erwärme Platin in einer Flasche mit konzentrierter Salpetersäure und setze von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure zu. Nachdem sich das Metall gelöst hat, dampfe man zur Trockne ein. Man löse den Rückstand in Wasser und filtriere.

Schluss.

Am Ende eines jeden derjenigen Kapitel, welche über die metallischen oder basenbildenden Elemente handeln, ist eine Liste von Reaktionen, die für analytische Zwecke wichtig sind, gegeben. Die beigegebenen Erklärungen werden den Studierenden, welcher sich mit analytischen Arbeiten beschäftigt, über die betreffenden Reaktionen genügend belehren, vorausgesetzt, dass er sich zugleich sorgfältig mit dem Inhalt des Kapitels bekannt macht, zu welchem die Erklärungen einen Anhang bilden. Ein allgemeines Studium der chemischen Reaktionen bildet eine unentbehrliche Einleitung für analytische Arbeiten. Es existieren zahlreiche kleine Bücher, in denen eine Anleitung zu derartigen Arbeiten gegeben wird. Es ist dem Studierenden jedoch zu empfehlen, das Buch, dessen er sich bedient, durch Versuche zu ergänzen, zu denen das Studium der betreffenden Kapitel des vorliegenden Buches anregt. Die in demselben gegebenen Anweisungen werden ausreichen und es kann daher an dieser Stelle von einer nochmaligen Zusammenstellung dieser Anweisungen abgesehen werden. Je mehr sich der Studierende im Laboratorium mit chemischen Substanzen beschäftigt, desto schneller wird sich der Kreis seiner chemischen Kenntnisse erweitern. Er muss sich jedoch vor mechanischem Arbeiten hüten, und für diesen Zweck ist es von grosser Wichtigkeit, dass er sich an den beständigen Gebrauch eines grösseren Lehrbuchs gewöhnt, in welchem die Beziehungen zwischen den Substanzen und den Reaktionen, mit denen er beschäftigt ist, ausführlich erörtert werden.

REGISTER.

A.

Aceton 419.
Acetylen 429, 433, 436.
Achat 485.
Aethan 430.
Aethylen 432, 435.
Aetznatron 578.
Aetzsublimat 713.
Affinität 15, 504.
— thermochemisches Studium 508.
Alabaster 615.
Alaun 658.
Alaune 657.
Alaunschiefer 658.
Albit 575, 660.
Alchemie 5.
Aldehyde 442.
Algarotpulver 371, 403.
Alkalien 155.
Alkalimetalle 552.
Alkalische Erden 603.
Alkohole 442.
Alkoholgärung 443.
Allanit 743.
Allotropie 112.
Allylen 433.
Aluminate 651.
Aluminium 642.
Aluminiumbronze 645, 673.
Aluminiumchlorid 646, 942.
Aluminiumhydrxyd 649.
Aluminiumoxyd 655.
Aluminiumsilikate 660.
Aluminiumsulfat 656.
Alunit 658.
Amalgamationsverfahren 685.
Amalgame 709.
Ameisensäure 442, 455.
Amethyst 485.
Ammoniak 307, 313, 903.
— Zusammensetzung 318, 905.
Ammoniaksodaprozess 585.
Ammoniumalaun 659.
Ammoniumamalgam 322, 710.
Ammoniumchlorid 314, 593.
Ammoniumferrosulfat 946.
Ammoniumhydrosulfid 595.
Ammoniumhydroxyd 318.
Ammoniumkarbamat 596.
Ammoniumkarbonat 597.
Ammoniummagnesiumphosphat 639.
Ammoniumnitrat 596.
Ammoniumnitrit 315.
Ammoniumphosphormolybdat 762.
Ammoniumsalze 317, 591, 905.
Ammoniumsulfid 594, 940.
Ammoniumsulfocyanat 593.
Ammoniumuranat 768.
Ammoniumverbindungen, Metallderivate 322.
— Struktur 323.
Ampère'sches Gesetz 93.
Anatas 478, 491.
Anhydride 207, 491.

Anhydrit 615.
Anlassen des Stahls 792.
Anthracit 424.
Antimon 360, 917.
Antimonglanz 401.
Antimonoxychlorid 403, 922.
Antimonpentachlorid 371.
Antimonpentasulfid 401.
Antimonpentoxyd 402.
Antimonsalze 399.
Antimonsäure 398.
Antimonsulfide 921.
Antimontetroxyd 400.
Antimontrichlorid 371.
Antimontrioxyd 398.
Antimontrisulfid 401.
Antimonwasserstoff 361.
Antimonylsalze 399.
Apatit 348, 617.
Aragonit 613.
Arbeit, chemische 49.
Argentan 814.
Argentochlorid 688.
Argentichlorid 688.
Aristoteles, Elemente 10.
Arsen 356, 916.
Arsendisulfid 395.
Arsenide 356.
Arsenige Säure 392.
Arsenkies 356, 807.
Arsenpentasulfid 397.
Arsenpentoxyd 395.
Arsensäure 391, 921.
Arsensulfide 921.
Arsentrichlorid 369.
Arsentrioxyd 392, 921.
Arsentrisulfid 395.
Arsenwasserstoff 358.
Arsin 358.
Arsoniumverbindungen 359.
Atmung 446.
Atome 86, 74.
Atomgewichte 90, 98, 100.
— und spezifische Wärme 518.
Atomtheorie 86.
Atomverkettung 496.
Aurate 693, 698.
Aurochlorid 696.
Aurocyanwasserstoff 697.
Aurooxyd 698.
Auroverbindungen 693.
Aurichlorid 696.
Aurichlorwasserstoff 697.
Auricyanwasserstoff 697.
Aurihydroxyd 697.
Aurioxyd 698.
Auripigment 356, 395.
Auriverbindungen 693.
Avidität der Säuren 510.
Avogadro'sches Gesetz 93.

B.

Backsteine 664.
Bankazinn 726.
Barff'sches Verfahren 794.
Barium 624.
Bariumchlorid 624.
Bariumchromat 756.
Bariumdioxyd 624.
Bariumhydroxyd 624.
Bariumkarbonat 627.
Bariumnitrat 626.
Bariumoxyd 624.
Bariumperoxyd 624.
Bariumphosphat 627.
Bariumplatinat 830.
Bariumsulfat 626.
Bariumsulfid 626.
Baryt 624.
Basen 78, 155.
— Avidität 168.
— einsäurige u. mehrsäurige 168.
— Konstitution 164.
— Nomenklatur 175.
Bauxit 650.
Beinschwarz 422.
Benzol 433.
Bergkrystall 485.
Berlinerblau 798.
Berthollet 19.
Beryll 629.
Beryllium 629.
Berylliumchlorid 630.
Berylliumhydroxyd 631.
Berylliumkarbonat 632.
Berylliumsulfat 631.
Bessemerprozess 792.
Bismutylsalze 404.
Bittersalz 637.
Blausäure 468.
Blei 492, 733, 944.
— Metallurgie 734.

Bleibaum 785.
Bleichen mit Chlor 125, 128.
Bleichen mit Schwefeldioxyd 278.
Bleichlorid 736.
Bleichromat 756.
Bleiglanz 733, 740.
Bleiglätte 737.
Bleihydroxyd 736.
Bleijodid 736.
Bleikarbonat 741.
Bleimolybdat 762.
Bleinitrat 740.
Bleioxyd 737.
Bleiperoxyd 738.
Bleisesquioxyd 738.
Bleisuboxyd 737.
Bleisulfat 742.
Bleisulfid 740.
Bleizucker 738.
Blockzinn 726.
Blutlaugensalz, gelbes 466, 796.
— rotes 796.
Bor 408, 922.
Boracit 411, 640.
Borax 408, 588.
Borfluorwasserstoff 410.
Bornitrid 414.
Borphosphat 413.
Borsalze 413.
Borsäure 411.
Borstickstoff 414.
Bortrichlorid 409.
Bortrifluorid 410.
Borylkaliumtartrat 413.
Brauneisenstein 788, 801.
Braunit 770, 773.
Braunkohle 424.
Brechweinstein 399.
Britanniametall 361, 727.
Brom 194, 888.
Bromhydrat 196.
Bromide 935.
Bromoform 437.
Bromsäure 200.
Bromwasser 196.
Bromwasserstoff 197.
Bronze 672.
Brookit 478, 491.
Bunsen'scher Brenner 465.
Butan 430.
Butylen 432.

C.

Caesium 573.
Calcium 605.
Calciumchlorid 606, 940.
Calciumfluorid 607.
Calciumhydroxyd 608.
Calciumkarbonat 613.
Calciumoxyd 608.
Calciumphosphat 616.
Calciumsilikat 619.
Calciumsulfat 615.
Calciumsulfid 622.
Cassius'scher Goldpurpur 697.
Cement 622.
Cementationsprozess 792.
Cer 743.
Cerit 743.
Chalcedon 485.
Chemie 4.
— organische 416.
Chemische Arbeit 49.
Chemischer Prozess 12, 494, 838.
Chemische Reaktion, Arten 500.
— Ursache 503.
Chemische Veränderung 2, 834.
Chemischer Vorgang, s. chemischer Prozess.
Chilesalpeter 579.
Chlor 120, 877.
— flüssiges 129.
Chloraluminate 648.
Chlorate 546.
Chloraurate 693.
Chlordioxyd 148.
Chlorhydrat 129, 880.
Chloride 125, 529, 935.
Chlorige Säure 145.
Chlorkalk 143, 610.
Chlormerkurate 712.
Chlormethan 431.
Chlormonoxyd 148.
Chloroform 437.
Chlorophyll 788.
Chlorostannate 729.
Chlorplatinate 829.
Chlorplatinsäure 829.
Chlorsäure 142, 883.
Chlorsäuren 535.
Chlorstickstoff 342.
Chlorsulfonsäure 285.

Chlortrioxyd 148.
Chlorwasserstoff 55, 131, 881.
Chlorwasserstoffhydrat 135.
Chrom 746.
Chromalaun 751.
Chromate 752, 945.
Chrombleierz 733.
Chromchlorid 748.
Chromeisenstein 747, 750.
Chromgelb 757.
Chromihydroxyd 749.
Chromioxyd 750.
Chromisulfat 751.
Chromiverbindungen 746.
Chromochlorid 748.
Chromohydroxyd 749.
Chromoverbindungen 746.
Chromoxychlorid 757.
Chromrot 757.
Chromsäure 746, 752, 945.
Chromtrioxyd 754.
Chromylchlorid 757.
Chrysoberyll 653.
Cölestin 623.
Condy'sche Flüssigkeit 780.
Cotunnit 736.
Cupriarsenit 680.
Cuprichlorid 674.
Cupricyanid 681.
Cuprihydroxyd 676.
Cuprioxyd 676.
Cuprisulfid 682.
Cuprisulfocyanat 682.
Cupriverbindungen 669.
Cuprochlorid 674, 942.
Cuprocyanid 681.
Cuprohydroxyd 675.
Cuprojodid 675.
Cuprooxyd 675.
Cuprosulfid 682.
Cuprosulfocyanat 682.
Cuproverbindungen 669.
Cyan 401, 932.
Cyanide 401, 473.
Cyansäure 469.
Cyanwasserstoffsäure 468.

D.

Dalton 20, 86.
Datolith 411.
Davy 120.
Deacon's Verfahren 122.
Dekrepitation 578.
De la Bastie, Glas 621.
Destillation 85, 873.
— trockene 419.
Dialyse 488.
Dialysator 488.
Diamant 417.
Diaspor 650.
Dichloraethan 434.
Dichlormethan 436.
Dichrokobaltchlorid 811.
Dichromate 945.
Dichromsäure 746.
Didym 408, 743.
Diffusion 57, 864.
Dikieselsäure 489.
Dimorphismus 226, 613.
Dinatriumpyroantimoniat 588.
Diperjodsäure 567.
Dischwefelsäure 260.
Dissociation 77, 367, 514.
Dithionsäure 247, 266.
Dititansäure 491.
Diuransäure 767.
Dolomit 443, 633.
Doppelchloride 534.
Doppelspat 613.
Druckerschwärze 421.
Drummond'sches Licht 70.
Dumas 62, 874.
Düsen 788.

E.

Eisen 786.
— galvanisiertes 702.
Eisendisulfid 806.
Eisenkies 807.
Eisenoxyd 802.
Eisenoxydul 801.
Eisensäure 806.
Eisenvitriol 804.
Eisenwasser 83.
Eismaschine 315.
Ekaluminium 721.
Ekabor 665.
Ekasilicium 725.
Elektrolyse 514, 517.
Elemente 11, 24, 26.

Elemente, basenbildende 138.
— säurebildende 139.
Energie, chemische 49.
— Erhaltung 8.
— in Pflanzen aufgespeichert 449.
Enstatit 489.
Enstehungszustand 113.
Entwickelungsmittel 690.
Entzündungstemperatur 44.
— der Gase 460.
Erbium 641.
Erze 526.
Essigsäure 419.
Euchlorin 149.
Eudiometer 64.
Eudiometrische Methode 64, 871.
Euxenit 665, 666.

F.

Faraday 120.
Feldspat 491, 660.
Ferrichlorid 795, 946.
Ferricyanwasserstoff 799.
Ferrihydroxyd 801.
— lösliches 802.
Ferrioxyd 802.
Ferrisulfat 806, 946.
Ferrisulfid 803.
Ferrochlorid 794.
Ferrocyanwasserstoff 798.
Ferroferricyanid 799.
Ferroferrioxyd 802.
Ferrokarbonat 804.
Ferrooxyd 801.
Ferrophosphat 704.
Ferrosulfat 804, 946.
Ferrosulfid 803.
Feuerstein 485.
Flammen 459.
— Ursache des Leuchtens 464.
— Struktur 462.
Flammofenfrischen 791.
Fluoniobate 408.
Fluor 212.
Fluoride, Konstitution 214.
Fluorwasserstoff 213, 891.
Fluosilikate 482.
Fluostannate 729.
Fluotantalate 407.
Fluotantalsäure 407.
Fluotitanate 483.
Fluotitansäure 483.
Fluozirkonsäure 484.
Flussmittel 608.
Flusssäure 213.
Flussspat 212, 607.
Formaldehyd 442.
Franklinit 700, 801.
Fumarolen 411.

G.

Gadolinit 665, 743.
Gahnit 700.
Gallium 721.
Galliumdichlorid 721.
Galliumsulfat 721.
Galmei 700.
Galvanoplastik 683.
Gase, Entzündungstemperatur 928.
— Messung des Volums 843.
Gay-Lussac'scher Turm 254.
Gelbeisenstein 801.
Gelbkupfer 672.
Gemenge, mechanische 16, 836.
Gersdorffit 813.
Germanium 492, 724.
Gesetz der bestimmten Proportionen 18.
— der multiplen Proportionen 20.
Glanzkobalt 809.
Glas 619.
Glasätzen 214.
Glasthränen 621.
Glauber 131.
Glaubersalz 579.
Gleichungen, chemische 30.
Glimmer 619.
Glockenmetall 673.
Gloverturm 253.
Gold 693.
— Metallurgie 694.
Goldamalgam 710.
Goldchloride 696.
Goldmonoxyd 698.
Goldpurpur 697.
Goldschwefel 402.
Goldtrihydroxyd 697.
Goldtrioxyd 698.
Goethit 801.
Graham 60.

Granat 619.
Graphit 418.
Greenockit 706.
Guignet's Grün 750.
Gusseisen 790.
Gussstahl 792.

H.

Halogene 193.
Hauerit 776.
Hämatit 802.
Härte des Wassers 614.
Hausmannit 770, 772.
Heptan 430.
Hexan 430.
Holzgeist 419.
Holzkohle 418.
— absorbierende Wirkung 923.
Homologe Reihen 430.
Homologie 430.
Hornblende 633.
Höllenstein 691.
Hydrargyllit 649.
Hydrate 77, 175, 177.
Hydraulische Goldgewinnung 695.
Hydraulischer Mörtel 622.
Hydrazin 324.
Hydrogenium 60.
Hydrosulfide 237, 544.
Hydroxyde 77.
Hydroxygenlicht 70, 538, 936.
Hydroxyl 280.
Hydroxylamin 313, 325.
Hypochlorite 547.

I.

Indium 722, 828.
Indiumchloride 824.
Indiumoxyde 824.
Indiumsulfat 722.
Infusorienerde 487.
Iridium 823.
Iridiumchloride 824.
Iridiumoxyde 824.

J.

Jod 201, 890.
Jodbromid 212.
Jodchlorid 211.
Jodide 935.
Jodoform 437.
Jodpentoxyd 206.
Jodsäure 205, 211, 891.
Jodsäureanhydrid 206.
Jodstickstoff 342.
Jodtrichlorid 212.
Jodwasserstoff 203, 891.

K.

Kadmium 700.
Kadmiumchlorid 706.
Kadmiumcyanid 707.
Kadmiumkarbonat 706.
Kadmiumsulfat 706.
Kadmiumsulfid 706.
Kainit 570, 633.
Kalium 553.
Kaliumalaun 658.
Kaliumbromid 555.
Kaliumchlorat 141, 565, 883.
Kaliumchlorid 555.
Kaliumchloriridat 824.
Kaliumchlorothorat 484.
Kaliumchromat 753.
Kaliumcyanat 569, 932.
Kaliumcyanid 567, 932.
Kaliumdichromat 753.
Kaliumdiperjodat 567.
Kaliumdisulfid 571.
Kaliumferricyanid 799.
Kaliumferrocyanid 466, 797.
Kaliumfluogermaniat 725.
Kaliumfluorid 555.
Kaliumfluosilikat 142.
Kaliumfluothorat 484.
Kaliumhydrid 555.
Kaliumhypochlorit 141.
Kaliumhydrosulfid 560.
Kaliumhydroxyd 558, 939.
Kaliumjodid 555, 939.
Kaliumkarbonat 572, 940.
Kaliummanganat 778, 946.
Kaliummesoperjodat 567.
Kaliumnitrat 563.
Kaliumnitrit 565.
Kaliumosmit 828.
Kaliumoxyd 560.
Kaliumperchlorat 145, 566, 884.

Kaliumperjodat 567.
Kaliumperoxyd 560.
Kaliumpermanganat 218, 779 946.
Kaliumperruthenit 822.
Kaliumphosphate 572.
Kaliumpolysulfide 561.
Kaliumruthenit 821.
Kaliumsilikat 573.
Kaliumstannat 729.
Kaliumsulfantimoniat 563.
Kaliumsulfarseniat 563.
Kaliumsulfarsenit 563.
Kaliumsulfat 570.
Kaliumsulfid 561.
Kaliumsulfit 570.
Kaliumsulfocyanat 570.
Kaliumtetrachromat 757.
Kaliumtrichromat 757.
Kalk, gebrannter 608.
— gelöschter 608.
Kalklicht 70.
Kalkspat 613.
Kalkstein 613.
Kalkwasser 609.
Kalomel 711.
Kalorie 47.
Kalorimeter 47.
Kanonenmetall 673.
Kaolin 643, 661.
Karbonate 450, 938.
Karbonylchlorid 456.
Karnallit 553, 555.
Karneol 485.
Kelp 201.
Kieselfluowasserstoff 481, 933.
Kieselsäure 487, 934.
Kieserit 633, 637.
Knallgasgebläse 69, 871.
Knallquecksilber 717.
Knochenkohle 422.
Kobalt 808.
Kobaltcyanide 810.
Kobaltglanz 809.
Kobaltihydroxyd 810.
Kobaltioxyd 810.
Kobaltochlorid 809.
Kobaltohydroxyd 810.
Kobaltokobaltioxyd 810.
Kobaltooxyd 810.
Kohlendioxyd 442, 925.
Kohlenfilter 422, 922.
Kohlenoxychlorid 456.
Kohlenoxyd 452, 927.
Kohlensäure 450.
Kohlenstoff 415.
— amorpher 418.
— chemisches Verhalten 426.
— reduzierende Wirkung 924.
Kohlentetrachlorid 436.
Kohlenwasserstoffe 429.
Koke 421, 459.
Kolumbit 407.
Konstitution 101, 496.
Konstitutionsformeln 102.
Korund 655.
Königswasser 330.
Kreide 613.
Kryolith 212, 215, 535, 575.
Krystallwasser 72, 872.
Kupfer 668.
— gediegenes 670.
Kupferglanz 670.
Kupferhydrid 673.
Kupferkarbonat 681.
Kupferkies 670, 804.
Kupfernitrat 680.
Kupferoxyd 676.
Kupferoxydul 674.
Kupferperoxyd 677.
Kupfersilberglanz 691.
Kupfersuboxyd 677.
Kupfersulfat 677.
Kupfervitriol 677.
Kupferwasserstoff 673.
Kühlen des Glases 621.

L.

Lachgas 333.
Lampenschwarz 421.
Lana philosophica 703.
Lanthan 666, 743.
Lasurstein 662.
Lavoisier 6.
Leblanc'sches Verfahren 583.
Lepidolith 590.
Letternmetall 361.
Leuchtgas 458, 927.
Lignit 424.
Linienspektrum 601.
Linneït 810.
Liquor Ferri chlorati 795.

Liquor Ferri sesquichlorati 769.
— Stibii muriatici 371.
Lithium 590.
Lithiumchlorid 591.
Lithiumkarbonat 590.
Lithiumphosphat 590.
Lösung 79, 81.
Lötrohr 463, 929.
Luft 292, 295.
— Analyse 298, 900.
Luteokobaltchlorid 812.

M.

Magnesia 637.
— usta 637.
— alba 639.
Magnesit 633.
Magnesium 633.
Magnesiumborat 640.
Magnesiumchlorid 635, 941.
Magnesiumhydroxyd 635.
Magnesiumkarbonat 638.
Magnesiumphosphate 639, 941.
Magnesiumoxyd 637.
Magnesiumsilikate 640.
Magnesiumsulfat 637.
Magneteisenerz 788, 802.
Magnetit 788, 802.
Malachit 670, 681.
Malaria 305.
Mangan 217, 769, 945.
Manganate 777.
Mangandioxyd 773.
Manganglanz 776.
Manganheptoxyd 781.
Manganioxyd 773.
Manganisulfat 777.
Manganite 774.
Manganochlorid 771.
Manganocyanid 776.
Manganohydroxyd 772.
Manganokarbonat 777.
Manganomanganioxyd 772.
Manganooxyd 772.
Manganosulfat 777.
Manganoxyd, rotes 772.
Manganoxydul 772.
Manganperoxyd 773.
Mangansäure 218, 777.
Manganspat 770.
Mangansulfide 776.
Mangantetrachlorid 771.
Mangantetrafluorid 771.
Mangantrichlorid 771.
Markasit 807.
Marmor 613.
Marsh'sche Arsenprobe 362.
Martinstahl 792.
Massenwirkung 551.
Materie, Konstitution 86.
— ältere Ansichten 9.
— Gesetz der Unzerstörbarkeit 7.
Meerschaum 633.
Mennige 739.
Mercurius solubilis Hahnemanni 719.
Mergel 613, 662.
Merkurichloramid 719.
Merkurichlorid 712.
Merkuricyanid 717.
Merkuridiammoniumchlorid 719.
Merkurijodid 713.
Merkurinitrat 718, 944.
Merkurioxyd 715.
Merkurisulfid 716.
Merkuriverbindungen 708.
Merkuroammoniumchlorid 719.
Merkurochloramid 719.
Merkurochlorid 711.
Merkurojodid 713.
Merkuronitrat 717, 944.
Merkurooxyd 715.
Merkurosulfid 715.
Merkuroverbindungen 708.
Messing 672, 702.
Metaborsäure 412.
Metachromige Säure 747.
Metalle 138, 524.
Metallische Eigenschaften 524.
Metallurgie 526.
Metantimonsäure 347.
Metaphosphorsäure 347.
Metarsensäure 347.
Metastannate 730.
Metathese 502.
Metavanadate 407.
Metavanadinsäure 407.
Metawolframate 764.
Metazinnsäure 726, 729.
Meteoriten 787, 813.
Methan 429, 434.

Methylalkohol 419, 442.
Meyer, Lothar 180.
Meyer, Victor 875.
Mineralien 526.
Molekularformeln 100.
Molekulargewichte 94.
Moleküle 92.
Molybdän 759.
Molybdänchloride 760.
Molybdänglanz 759.
Molybdänoxyde 760.
Molybdänsäure 761.
Molybdäntrisulfid 760.
Molybdate 761.
Monochlormethan 436.
Mörtel 621.
— hydraulischer 622.
Murium 172.
Musivgold 731.

N.

Natrium 574.
Natriumalaun 660.
Natriumamalgam 709.
Natriumammoniumphosphat 597.
Natriumborat 588.
Natriumbromid 578.
Natriumchlorid 576.
Natriumchromat 756.
Natriumdichromat 756.
Natriumfluorid 578.
Natriumhydrid 576.
Natriumhydroxyd 578.
Natriumkaliumkarbonat 587.
Natriumkarbonat 582.
— saures 586.
Natriumjodid 578.
Natriummetaphosphat 588.
Natriummonoxyd 578.
Natriumnitrat 579.
Natriumparawolframat 764.
Natriumperoxyd 579.
Natriumphosphate 587.
Natriumsilikat 589.
Natriumstannat 729.
Natriumsulfantimoniat 579.
Natriumsulfat 579, 940.
Natriumthiosulfat 265, 581.
Natriumuranat 767.
Neusilber 673, 814.
Neutralisation 156, 885.
Neutralisationswärme 510.
Newlands 179.
Newton's Metall 364.
Nichtmetalle 139, 525.
Nickel 813.
Nickelchlorid 814.
Nickelcyanid 814.
Nickelhydroxyd 814.
Niob 407.
Nitrate 546.
— basische 329.
— Bildung im Boden 308.
Nitroprusside 800.
Nitrosylschwefelsäure 252, 343.
Nitroverbindungen 328.
Normalkerze 459.

O.

Octan 430.
Oelbildendes Gas 435.
Olivin 640.
Opal 485.
Orthoantimonsäure 398.
Orthoklas 491.
Orthophosphorsäure 379.
Orthovanadinsäure 406.
Osmium 822.
Osmiumchloride 822.
Osmiumperoxyd 822.
Osmiumsäure 823.
Oxydation, langsame 45.
Oxydationsflamme 462.
Oxyde 50, 537.
— basische 207.
— saure 207, 249.
Oxysulfide 472.
Ozon 107, 877.

P.

Palladichlorid 826.
Palladium 825.
Palladiumoxyde 826.
Palladiumwasserstoff 825.
Palladochlorid 826.
Paracyan 717.
Passiver Zustand des Eisens 794.
Pattinson'sches Verfahren 685.
Pechblende 765.

Pentan 430.
Pentathionsäure 247, 268.
Perchlorsäure 145, 884.
Periodisches Gesetz 180, 191, 497.
Perjodate 208.
Perjodsäure 208.
— normale 209.
Permanentweiss 626.
Permanganate 779.
Permangansäure 218, 779.
Petalit 590.
Petroleum 416, 429.
Phlogistontheorie 42.
Phosgen 456.
Phosphate 550.
— saure, neutrale 382.
— primäre, sekundäre, tertiäre 382.
Phosphin 354.
Phosphoniumbromid 356.
Phosphoniumchlorid 356.
Phosphoniumjodid 356.
Phosphor 348, 913.
— krystallisierter 352.
— roter 352.
Phosphorige Säure 386.
Phosphorigsäureanhydrid 388.
Phosphorit 348, 617.
Phosphorjodide 369.
Phosphormolybdänsäure 762.
Phosphoroxychlorid 390.
Phosphorpentachlorid 366, 919.
Phosphorpentafluorid 369.
Phosphorpentoxyd 388.
Phosphorsäure 379, 920.
— normale 346.
— zurückgegangene 618.
Phosphorsäureanhydrid 388.
Phosphortrichlorid 364, 917.
Phosphortrioxyd 388.
Phosphorwasserstoff 354, 914.
— flüssiger 355.
Photographie 690.
Photometer 459.
Physik 4.
Physikalische Veränderung 3.
Pinchbeck 672.
Pinksalz 729.
Platin 826.
Platinbasen 831.
Platincyanide 829.
Platincyanwasserstoff 829.
Platindioxyd 830.
Platinichlorid 828, 946.
Platinihydroxyd 830.
Platinioxyd 830.
Platinisulfid 830.
Platinmetalle 820.
Platinmonoxyd 830.
Platinochlorid 828.
Platinocyansäure 829.
Platinohydroxyd 830.
Platinooxyd 830.
Platinosulfid 830.
Platinsäure 830.
Platinschwamm 826.
Platinschwarz 827.
Plumbate 739.
Plumbite 737.
Polykieselsäuren 489.
Polymerie 511.
Polymolybdänsäuren 761.
Polysulfide 240.
Polywolframsäuren 764.
Polyzinnsäuren 730.
Porzellan 663.
Potasche 572.
Praseokobaltchlorid 812.
Präcipitat 719.
Präpariersalz 729.
Priestley 36.
Propan 430.
Propylen 432.
Proust 19.
Puddeln 791.
Purpureokobaltchlorid 812.
Pyrargyrit 691.
Pyrit 807.
Pyroantimonsäure 347.
Pyroarsensäure 347.
Pyrokohlensäure 451.
Pyrolusit 770, 773.
Pyrophosphate 385.
Pyrophosphorsäure 347, 384.
Pyroschwefelsäure 260.
Pyrosulfarsenige Säure 397.
Pyrosulfarsensäure 397.
Pyrotantalsäure 408.
Pyrovanadinsäure 407.

Q.

Quartation 695.
Quarz 476, 485.

Quarzit 476, 485.
Quecksilber 707.
— Metallurgie 708.
Quecksilberoxyd 715.
Quecksilberoxydul 715.

R.

Raoult, Bestimmung des Molekulargewichts 521.
Reaktion, chemische 30.
— endothermische und exothermische 118.
Realgar 356, 395.
Reduktion 59.
— durch Kohle 428.
— durch Wasserstoff 867.
Reduktionsflamme 462.
Reduktionsmittel 60.
Rhodium 823.
Rinmann's Grün 706.
Roheisen 790.
Rohschwefel 224.
Rohsoda 584.
Roseokobaltchlorid 812.
Rose's Metall 364.
Rösten 544.
Roteisenstein 802.
Rotgiltigerz 691.
Rotkupfererz 675.
Rubidium 573.
Rubin 655.
Russ 421.
Ruthenium 821.
Rutheniumchlorid 821.
Rutheniumoxyde 821.
Rutheniumsäure 822.
Rutil 478, 491.

S.

Salmiak 314, 593.
Salpeter 563.
Salpeterbildung 326, 563.
Salpeterferment 326.
Salpeterplantagen 563.
Salpetersalzsäure 330.
Salpetersäure 55, 325, 907.
— normale 311.
— rauchende 329.
Salpetrige Säure 330, 910.
Salpetrige Säure, normale 310
Salze 160, 169.
— basische 169.
— Bildung 531.
— Konstitution 166.
— neutrale 167.
— Nomenklatur 176.
— normale 167, 169.
— saure 169.
— Zersetzung durch Basen 539.
Sand 485.
Saphir 655.
Säuerlinge 83.
Säurechloride 249.
— des Schwefels 282.
Säuren 78, 155.
— Avidität 410.
— Basicität 166.
— einbasische und mehrbasische 168.
— Konstitution 164.
— Nomenklatur 173.
— organische 442.
— des Arsens u. Antimons, Konstitution 402.
— des Phosphors, Konstitution 389.
— des Schwefels, Konstitution 268.
Scandium 665.
Scheele 36, 120.
Scheele'sches Grün 680.
Scheelit 763.
Scheidung durch die Quart 695.
Schiesspulver 564.
Schlagende Wetter 435.
Schlippe'sches Salz 402, 579.
Schmiedeeisen 791.
Schwaden 448.
Schwefel 224, 892.
— löslicher u. unlöslicher 227.
Schwefelammoniumgruppe 236.
Schwefeldichlorid 240.
Schwefeldioxyd 275, 856.
Schwefelblumen 224.
Schwefelheptoxyd 275.
Schwefelhexajodid 241.
Schwefelkies 807.
Schwefelkohlenstoff 470.
Schwefelleber 526.
Schwefelmonochlorid 240.
Schwefelsäure 55, 249, 894.
— feste 260, 279.

Schwefelsäure, normale 250, 259.
— rauchende 260.
Schwefelsesquioxyd 275.
Schwefeltetrachlorid 240.
Schwefeltrioxyd 275, 897.
Schwefelwasser 83, 223.
Schwefelwasserstoff 230, 893.
— Anwendung in der Analyse 234.
Schwefelwasserstoffgruppe 236.
Schweflige Säure 261, 396.
Schweinfurter Grün 681.
Schwerspat 624.
Selen 241.
— Säurechloride 287.
Selendioxyd 287.
Selenige Säure 285.
Selensäure 286.
Selenwasserstoff 242.
Selenylchlorid 289.
Serpentin 490, 633, 640.
Sicherheitslampe 461.
Sicherheitszündhölzer 353.
Silber 684.
— Metallurgie 685.
Silberamalgam 710.
Silberbaum 943.
Silberborate 692.
Silberbromid 689.
Silberchlorid 688.
Silberchromat 757.
Silbercyanid 691.
Silberjodid 689.
Silberlegierungen 688.
Silbernitrat 691, 942.
Silberoctoborat 692.
Silberoxyd 691.
Silberperoxyd 691.
Silbersubchlorid 688.
Silbersuboxyd 691.
Silbersulfid 691.
Silbersulfocyanat 692.
Silicium 476, 932.
Siliciumdioxyd 485.
Siliciumhexachlorid 480.
Siliciummagnesium 640.
Siliciumtetrachlorid 480.
Siliciumtetrafluorid 481, 933.
Siliciumwasserstoff 478.
Silikate 550.
Smalte 811.
Smaragd 629.
Smirgel 655.
Soda 584.
— aus Kryolith 586.
Sodawasser 445.
Solvay'sches Verfahren 585.
Speckstein 788, 804.
Speisskobalt 809.
Spektroskop 601.
Spektrum 600.
Spezifisches Gewicht von Dämpfen 873.
Spezifische Wärme u. Atomgewicht 518.
Spiegeleisen 790.
Spiessglanzbutter 371.
Spinelle 652.
Spiritus fumans Libavii 728.
Spodumen 590.
Spratzen des Silbers 687.
Stabeisen 791.
Stahl 42, 791.
Stalagmiten 614.
Stalaktiten 614.
Stannichlorid 728, 944.
Stannihydroxyd 729.
Stannioxyd 730.
Stannisalze 732.
Stannisulfat 732.
Stannisulfid 731.
Stannochlorid 727, 944.
Stannohydroxyd 729.
Stannooxyd 730.
Stannosalze 732.
Stannosulfat 732.
Stannosulfid 731.
Stas 19.
Stangenschwefel 224.
Steinkohle 423.
Steinkohlenteer 425.
Steinsalz 576.
Stereotypplatten 683.
Stibin 361.
Stibnit 401.
Stickstoff 292, 898.
Stickstoffjodide 341.
Stickstoffoxyd 334, 911.
Stickstoffoxydul 332, 911.
Stickstoffpentoxyd 338.
Stickstoffperoxyd 337, 912.
Stickstofftrichlorid 342.

Stickstofftrijodid 342.
Stickstofftrioxyd 336, 911.
Stickstoffüberoxyd 337.
Stickstoffverbindungen, Struktur 338.
Stolzit 763.
Stass 620.
Stromeyerit 691.
Strontium 623.
Strontiumchlorid 623.
Strontiumhydroxyd 623.
Strontiumnitrat 623.
Strontiumoxyd 623.
Strontiumsulfat 623.
Sublimation 593.
Substitution 53, 127.
Sulfantimoniate 402.
Sulfantimonige Säure 401.
Sulfantimonsäure 401.
Sulfarsenige Säure 395.
Sulfate 547, 937.
Sulfide 228, 542.
Sulfite 263, 548.
Sulfocyansäure 472.
Sulfokarbonsäure 471.
Sulfokohlensäure 471.
Sulfotellursäure 289.
Sulfosalze 545.
Sulfostannate 731.
Sulfoxyarsensäure 398.
Sulfurylchlorid 283.
Sulfurylhydroxychlorid 284.
Sumpfgas 429, 434.
Superphosphat 618.
Sylvin 553, 555.
Symbole der Elemente 24, 27.
— der Verbindungen 28.
Sympathetische Tinte 810.

T.

Tachydrit 606.
Talk 633.
Tantal 407.
Tantalit 407.
Tellur 243.
Tellurdioxyd 288.
Tellurtrioxyd 289.
Tellurige Säure 287.
Tellursäure 288.
Tellurwasserstoff 243.
Tempern des Stahls 792.
Tetraborsäure 411.
Tetrachloräthan 434.
Tetrachlormethan 436.
Tetrahydroxylschwefelsäure 259.
Tetrathionsäure 247, 267.
Thallium 722.
Thallichlorid 722.
Thallihydroxyd 722.
Thallisulfat 722.
Thallochlorid 722.
Thallohydroxyd 722.
Thallophosphat 723.
Thallosulfat 723.
Thallosulfid 723.
Theorie, Nutzen 89.
Thermochemie 35.
Thermochemische Messungen, Wert 509.
Thiokarbonsäure 471.
Thionylchlorid 283.
Thioschwefelsäure 247, 265.
Thomas-Gilchrist'sches Verfahren 792.
Thon 662.
Thorit 479.
Thorium 479.
Thoriumdioxyd 492.
Thoriumtetrachlorid 484.
Thoriumtetrafluorid 484.
Tierkohle 422.
Titan 478.
Titandioxyd 491.
Titansulfat 491.
Titantetrachlorid 483.
Titantetrafluorid 483.
Titanylsulfat 491.
Toluol 433.
Torf 424.
Töpferware 664.
Trichlormethan 436.
Tridymit 485.
Trithionsäure 247, 267.
Turnbull's Blau 799.

U.

Uchatiusstahl 792.
Ueberchlorsäure 145, 884.
Ueberjodsäure 208.

Ueberjodsäure, normale 209.
Uebermangansäure 218, 779.
Ultramarin 662.
Unterbromige Säure 200.
Unterchlorige Säure 143.
Unterphosphorige Säure 388.
Unterphosphorsäure 387.
Untersalpetrige Säure 331.
Unterschweflige Säure 247, 263, 264.
Unterschwefligsaures Natron 581.
Uran 765.
Uranate 767.
Uranchloride 766.
Urangelb 767.
Uranosalze 767.
Uranoxyde 766.
Uranylsalze 291, 767.

V.

Valenz 102, 188, 496.
Vanadin 406.
Vanadinsäure 406.
Ventilation 305.
Verbindung, chemische 13, 836.
Verbindungsgewichte 21, 90.
Verbrennung 41, 43, 854.
— Erklärung Lavoisier's 43.
Verbrennungswärme 46.
Vereinigung 14, 30.
— direkte 500.
Verkettung, dreifache 434.
Vernickelung 814.
Verwesung 443.
Verwitternde Salze 74, 581, 872.
Vitriole 678.
Vitriolöl 251.
Volumverhältnisse bei chemischen Verbindungen 66.
Vorgang, chemischer 12, 838.

W.

Wage 6.
Wahlverwandtschaft 32.
Wasser 72.
— als Lösungsmittel 79.
— in organischen Substanzen 871.
— natürliches 82.
— Reinigung 85.
— Synthese 76.
Wasser, Zusammensetzung 75, 868.
Wassergas 54, 453.
Wasserglas 573, 590.
Wasserstoff 51, 856.
— Verbrennung 62.
Wasserstoffdioxyd 115, 877.
Wasserstoffdisulfid 238.
Wasserstoffsäure 177.
Wasserstoffvalenz 189.
Weichlot 727.
Weingeist 442.
Weinstein 554.
Weissbleierz 733, 741.
Weldon's Verfahren 123, 775.
Williamson's Blau 798.
Wismut 363.
Wismutdichlorid 372.
Wismutdioxyd 405, 917.
Wismuthydroxyd 403.
Wismutnitrat 364.
Wismutnitrate, basische 404, 922.
Wismutoxychlorid 372, 406.
Wismutpentoxyd 405.
Wismutsubnitrat 405.
Wismutsulfat 364.
Wismuttrichlorid 372.
Wismuttrioxyd 403.
Wismuttrisulfid 405.
Witherit 624.
Wolfram 702.
Wolframate 764.
Wolframchloride 763.
Wolframit 763.
Wolframoxyde 763.
Wolframsäure 764.
Wolframstahl 763.
Wollastonit 489, 619.
Wood's Metall 544.
Wulfenit 619.

X.

Xylol 433.

Y.

Ytterbium 666.
Yttrium 665.
Yttriumchlorid 665.
Yttriumhydroxyd 665.
Yttriumoxyd 665.

Z.

Zeolithe 619.
Zerfliessliche Salze 74, 872.
Zersetzung 14, 31.
— doppelte 32.
Zersetzungswärme 48.
Ziegel 664.
Zink 700.
— Metallurgie 700.
Zinkblende 700.
Zinkblumen 703.
Zinkchlorid 702.
Zinkhydroxyd 703.
Zinkkarbonat 705.
Zinkoxyd 703.
Zinkspat 705.
Zinkstaub 700.
Zinksulfat 704.
Zinksulfid 704.
Zinkweiss 703.
Zinn 725.
— Metallurgie 726.
Zinnamalgam 727.
Zinndichlorid 727.
Zinndioxyd 730.
Zinnkies 726.
Zinnmonoxyd 730.
Zinnsalz 727.
Zinnsäure 729.
Zinnstein 726, 730.
Zinntetrachlorid 728.
Zirkon 479.
Zirkonium 479.
Zirkoniumdioxyd 492.
Zirkoniumoxyfluorid 483.
Zirkoniumtetrachlorid 483.
Zirkoniumtetrafluorid 484.
Zirkonsäure 492.
Zündhölzer 353.

Berichtigung.

S. 497 Zeile 11 v. u. lies: Klassifikation der Reaktionen der Elemente statt »Klassifikation der Elemente«.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Remsen, Ira,

Anorganische Chemie

Tübingen 1890

BHS II I 174
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11558520-8